

THÈSE

soutenue publiquement le 01 Avril 2008 par

Jérémy CHABÉ

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier Grenoble I

Discipline : Physique

ÉTUDE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES POLYMÈRE-EAU LORS DE L'HYDRATATION DE LA MEMBRANE NAFION, ÉLECTROLYTE DE RÉFÉRENCE DE LA PILE À COMBUSTIBLE

Composition du jury :

Patrice HUGUET	(rapporteur)
Dominique LANGEVIN	(rapporteur)
Gérard GEBEL	(directeur de thèse)
Stéfano MOSSA	(examineur)
Yves MARÉCHAL	(président)

Thèse préparée au
Laboratoire Polymères Conducteurs Ioniques
Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires UMR 5819
Institut Nanosciences et Cryogénie
CEA-Grenoble

Remerciements

Thèse : *n.f.* Ouvrage présenté devant un jury universitaire pour l'obtention d'un titre de doctorat.

En fait, une thèse, c'est beaucoup plus. C'est accepter de ne pas TOUT comprendre, c'est faire des choix entre plusieurs angles d'analyse, c'est résoudre les incohérences entre publications et résultats, c'est relativiser les échecs, apprendre à les dépasser et repartir de l'avant, et puis c'est apprendre à réussir le café afin de bien commencer la journée (et s'attirer les bonnes grâces du reste du labo par la même occasion). Enfin ce sont toutes les personnes que j'ai rencontrées et qui ont, chacune à leur manière, fait de cette thèse une réussite. Je tiens ici à les en remercier.

Tout d'abord un grand merci à mes rapporteurs Patrice Huguet et Dominique Langevin et à mon jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse et pour avoir critiqué les aspects négatifs et plus encore les aspects positifs de ce travail. Ce travail a été réalisé au sein du service SPrAM¹, dont je remercie le directeur Jean Pierre Travers, qui m'a accueilli et m'a permis de travailler dans d'excellentes conditions. Ces excellentes conditions, c'est d'abord au groupe PCI et à son ambiance très conviviale que je les dois.

- Gérard, tu m'as proposé un sujet porteur et intéressant. Mais surtout tu m'as renouvelé ta confiance et ton soutien tout au long de ces 3 années, en particulier dans les moments où je songeais abandonner. Je t'en suis très reconnaissant.
- Yves, tu as travaillé sans relâche sur mes résultats. Ta science de l'analyse spectrale et ta patience à m'en expliquer toutes les subtilités m'ont été d'une très grande aide. Si ma thèse s'est si bien terminée, tu en es pour grande partie responsable.
- Laurent, tu as partagé mon bureau... plus exactement j'ai partagé le tien et merci pour ta bonne humeur chaque matin malgré ton emploi du temps de ministre.
- Je remercie aussi Olivier, sa passion pour la recherche, son énergie communicative et ses joggings hebdomadaires (du moins au début) en compagnie de Jean-Christophe, Sébastien, Vincent ou Sandrine.
- Merci à Armel, ses discussions autour d'un café et son aide à préparer ma soutenance (frôlant l'abnégation).
- Gilles et Jean-Jacques, vous avez toujours été présents pour m'aider dans mes manip. Gilles, merci pour les pièces en Téflon et Jean-Jacques pour la mise en évidence de Zr dans mes membranes (le P, c'est moins sûr) et pour la session guitare, moins utile niveau recherche mais tellement plus passionnante. Je n'aurai qu'un (bon) mot "Allegraude, ma non troppo".
- Voli, j'espère que tu apprécieras le calembour. Ton espièglerie de jeune chercheur et tes jeux de mots hauts en couleur m'ont toujours épaté.
- Merci à Catherine et à sa gentillesse pour son aide dans mes très (trop) nombreuses démarches administratives.

¹Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires

-
- Je remercie Guillaume et Michel pour leur accueil très chaleureux et leur disponibilité en RMN, et Stéphanie pour son aide en RX. Grâce à vous, le ZrP n’a plus de secrets pour moi (ou si peu).
 - Je remercie plus particulièrement les deux thésards avec lesquels j’ai eu la joie de partager la vie au labo : Carine et Jean-Christophe. Merci pour les débats d’idées : ”que fais tu ce soir, tu viens boire un coup ?” et autres questions fondamentales auxquelles doit savoir répondre un doctorant. Bonne continuation à Bordeaux, San Francisco ou ailleurs. Merci aux autres post doc et stagiaires : Feina, Delphine, et Vincent, qui ont rythmés ma vie grenobloise diurne et nocturne.
 - Durant 2 années, j’ai partagé ma thèse entre Grenoble (90%) et Chambéry (10%). A Chambéry, je remercie Nicole Alberola de m’avoir ouvert les portes du laboratoire LMOPS². Merci à Nicolas pour la résolution des nombreux problèmes informatiques, à tous les plus ou moins thésards qui ont mis une superbe ambiance, faite de foot et de goûters : Nicolas (L.), Anne-So, Laurie, G  r  aldine, Julien (G. et B.), Tarek, Vincent, Grégory et tous les autres. Bien entendu, je remercie sincèrement David et Sylvie pour leur très bon encadrement et pour leur grande disponibilité. Merci enfin à Jean-Louis pour les élèves qu’il m’a confiés en TPs et TDs.

Sandrine, je te remercie pour tout le temps que tu m’as consacré et pour ton aide à rédiger mon manuscrit. Tu vois les points importants et les liens logiques plus rapidement que tout le monde, tu r  sumes en 10 lignes lumineuses 5 pages d’explications obscures, et surtout tu places les figures et autres illustrations aux endroits stratégiques. Bref je te dédie la grande partie des éloges qui ont été faites sur la forme du manuscrit. Merci aussi pour les discussions extra professionnelles et pour tes conseils, finalement pour tout ce que tu m’as apporté et pour tout ce que tu m’apporteras mais que, pour le moment, j’ignore.

Merci à tous les gens que j’ai croisés à Grenoble, plus ou moins longtemps, avec lesquels j’ai partagé beaucoup de soirées, de fêtes et de moments de joies. Merci à tous mes colocs de la première à la dernière heure, Vio et David pour la première année de thèse, Stammtisch, Partys zusammen, Spiele und Picknick mit einer Gitarre, puis tout le 3 rue Lesdiguières, merci pour ces 3 magnifiques années, vivre avec vous tous a été un grand moment, c’était Ultime.

Et puis je veux remercier celle qui m’a accompagné dans mes espoirs comme dans mes désillusions, qui a participé à mes joies mais a aussi supporté mes déprimés, qui a partagé ma vie dans tous ces moments là, et dans les autres aussi. Merci Cécile.

²Laboratoire des Matériaux Organiques    Propriétés Spécifiques

A mes parents et à ma soeur préféré(e)s

Table des matières

Introduction	11
1 Contexte et Motivations de l'étude : l'hydratation du Nafion	13
1.1 Le Nafion, électrolyte référence de la pile à combustible	14
1.2 Une structure à plusieurs échelles	17
1.3 Diffusion de l'eau et du proton dans le Nafion	25
1.4 Positions des différentes études	32
2 Mécanismes d'hydratation du Nafion à l'échelle moléculaire <i>Étude par spectrométrie infrarouge</i>	35
2.1 Notions de spectrométrie infrarouge (IR)	37
2.2 État de l'art : spectrométrie infrarouge de la membrane Nafion	40
2.3 Méthode d'analyse quantitative des spectres infrarouges	52
2.4 Étude des interactions moléculaires eau-polymère dans la membrane Nafion	58
2.5 Discussion : 5 Mécanismes d'hydratation dans le Nafion	94
3 Étude de l'hydratation de la membrane hybride Nafion-ZrP, comparaison à la membrane Nafion	99
3.1 Présentation de la membrane hybride Nafion-ZrP	101
3.2 Caractérisation du ZrP dans une membrane hybride Nafion-ZrP	103
3.3 Étude par spectrométrie IR des interactions moléculaires eau-polymère dans la membrane hybride Nafion-ZrP	120
4 Dynamique moléculaire sur la chaîne PTFE, représentative du squelette du Nafion	137
4.1 État de l'art : dynamique moléculaire sur le polytétrafluoroéthylène (PTFE)	139
4.2 Description des champs de forces testés pour la simulation du PTFE	142
4.3 Étude de la phase cristalline du PTFE	148
4.4 Étude de la phase amorphe du PTFE	157
4.5 Conclusions et perspectives dans l'optique de développer un champ de forces pour le polymère Nafion	172
Conclusion	177
Annexe A : Principes de la spectrométrie infrarouge	183
Annexe B : Principes de la dynamique moléculaire	187
Bibliographie	193

Introduction

Selon une étude publiée en Mai 2003 par la commission européenne [1], la consommation énergétique mondiale aura doublé en 2030. Si cette augmentation était principalement supportée par les énergies fossiles, cela entraînerait des émissions croissantes de gaz à effets de serre. Les rejets de CO_2 augmenteraient de 18% par rapport au niveau de 1990 pour l'union européenne, 50% pour les Etats-Unis et plus de 200% pour la Chine et l'Inde. *"Notre maison brûle et nous regardons ailleurs"* (J. Chirac, président de la République Française, Johannesburg, 02 septembre 2002). Afin de limiter ses rejets, *"l'Europe doit promouvoir des initiatives axées sur les sources d'énergie renouvelables, les piles à combustible et les technologies de l'hydrogène"* (P. Busquin, Commissaire Européen chargé de la Recherche, 2003 [1]).

La pile à combustible est une technologie prometteuse dans la lutte contre le réchauffement climatique. Elle est envisagée comme batterie pour les ordinateurs et téléphones portables, comme moteur de voitures ou encore comme générateur de chaleur et d'électricité pour les habitations.

Solution d'avenir, la PAC ne relève pourtant pas d'une invention récente. Son principe de fonctionnement a été découvert par l'électrochimiste britannique William Grove en 1839. La réaction chimique mise en jeu correspond à la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. La pile est alimentée par un combustible : l'oxygène (O_2) et un combustible : l'hydrogène (H_2). Les gaz sont séparés par un *électrolyte* et réagissent chacun à une électrode pour créer de l'électricité. La réaction totale ne rejette que de l'eau.

Un électrolyte est un milieu conducteur ionique. Il existe plusieurs types de PAC, différenciées par la nature de leur électrolyte et leur température de fonctionnement :

A basse température (60-90°C), deux piles sont développées actuellement : la DMFC (direct methanol fuel cell) et la PEMFC (proton exchange membrane fuel cell). Leur combustible, gazeux, est respectivement du méthanol (CH_3OH) et de l'hydrogène (H_2). L'électrolyte se présente dans les deux types de PAC sous la forme d'une membrane polymère conductrice de protons.

A haute température (700-1000°C), la pile SOFC (solid oxyd fuel cell) a pour combustible H_2 gazeux et son électrolyte est un oxyde solide : l'oxyde de Zirconium (ZrO_2).

Nous nous intéressons à la PEMFC, qui est actuellement la candidate idéale pour les applications portables et mobiles. La membrane électrolyte de référence utilisée dans les PEMFC est le polymère *Nafion*, créé en 1962 par l'entreprise Du Pont de Nemours.

Le Nafion est constitué d'un squelette perfluoré de type Téflon ($\text{®Du Pont de Nemours}$) sur lequel sont distribuées des chaînes pendantes terminées par un groupe ionique $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ avec M un ion compensateur ou *contre ion* qui peut être Na, K, H. Ce polymère est l'objet d'étude d'une vaste littérature. Initialement, la membrane Nafion a été utilisée en tant que séparateur ionique pour la production de la soude. C'est par la suite qu'elle s'est révélée être un électrolyte très performant dans l'optique pile à combustible.

Cette membrane possède en effet d'excellentes propriétés de durée de vie et de conductivité à forte hydratation. Cependant ses propriétés électrochimiques dépendent fortement de son état d'hydratation.

Les raisons fondamentales à la forte conductivité protonique du Nafion et à ses variations avec le taux d'hydratation sont encore mal comprises, alors même qu'une telle question est critique pour développer de nouveaux électrolytes plus performants. Il est nécessaire de déterminer le lien entre la structure du Nafion, son comportement à l'hydratation et les propriétés de conductivité de la membrane.

Il existe un consensus sur la structure du Nafion. Elle est séparée en deux domaines : l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. Mais, pour décrire en détail ces domaines, aucun modèle ne fait référence. L'organisation et la taille des domaines fait ainsi débat. La structure étant mal connue, la conductivité du Nafion devient très difficile à interpréter.

La diffusion de l'ion H^+ est fortement couplée à la distribution et au transport des molécules d'eau dans la membrane. A l'échelle moléculaire, il est essentiel de savoir comment les molécules d'eau vont s'organiser. Or il existe très peu de données à cette échelle.

Il est nécessaire, pour comprendre les propriétés de conductivité du Nafion, de comprendre les mécanismes d'hydratation à l'échelle moléculaire, c'est à dire les interactions entre l'eau et le polymère et ce quelque soit le degré d'hydratation. Pour étudier de telles interactions, il existe deux techniques complémentaires que sont la spectrométrie infrarouge (IR) et la simulation par dynamique moléculaire (DM). La spectrométrie IR, du fait de sa sensibilité très forte à la liaison H, permet d'avoir accès aux interactions créées entre l'eau et le polymère lors de l'augmentation de la teneur en eau. La dynamique moléculaire permet également de déterminer les configurations préférentielles de l'eau au sein de la membrane Nafion. Ces deux techniques peuvent ensuite être comparées.

Cette thèse se découpe en 4 chapitres.

- Le chapitre 1 présente les résultats connus sur la structure du Nafion. Cette structure a été très étudiée expérimentalement par diffusion de rayons X et de neutrons, mais également par simulation de dynamique moléculaire. Nous rappelons ensuite les propriétés de sorption et de conductivité du Nafion. Enfin nous présentons les modèles de diffusion proposés pour l'eau et l'ion H^+ au sein de la membrane.

L'ensemble de ces données nous montre l'importance du lien entre teneur en eau et conductivité. La compréhension de ce lien est encore approximative. Pour améliorer la connaissance de ce phénomène, il est essentiel de connaître le comportement de l'eau à une échelle moléculaire. Peu de travaux se sont penchés sur la problématique des interactions de l'eau et des ions H^+ avec les groupes constitutifs du Nafion.

- Le chapitre 2 est dédiée à l'étude expérimentale de l'hydratation du Nafion par spectrométrie IR, technique qui va nous permettre d'étudier les interactions moléculaires entre le polymère et l'eau. Nous dressons tout d'abord un état de l'art. Les spectres infrarouges du Nafion ont été mesurés à plusieurs reprises mais aucune étude ne propose une analyse précise et quantitative des résultats obtenus. Nous décrivons ensuite la méthode d'analyse que nous avons choisi et l'appliquons aux spectres infrarouges mesurés.

Nous concluons sur les mécanismes d'hydratation que nous avons extraits de notre analyse. Enfin nous comparons ces résultats aux données expérimentales de sorption, conductivité et coefficients de diffusion présentées au chapitre 1.

- Le chapitre 3 porte sur la membrane hybride Nafion-ZrP. Nous caractérisons tout d'abord le composé ZrP au sein de la membrane par diffraction de rayons X et RMN du solide ^{31}P . La membrane est ensuite étudiée par spectrométrie IR selon le même protocole expérimental puis d'analyse que la membrane Nafion sans ZrP.

L'intérêt de cette étude est de déterminer les effets de l'introduction de nanoparticules de ZrP sur les interactions moléculaires entre l'eau et les groupes constitutifs du polymère. Nous comparons les mécanismes d'hydratation trouvés pour les membranes Nafion et Nafion-ZrP.

- Le chapitre 4 présente la démarche que nous avons choisie d'adopter pour aborder la simulation du Nafion par dynamique moléculaire. Avant de pouvoir simuler le comportement de l'eau au sein du polymère, nous avons cherché à déterminer des paramètres optimisés pour modéliser le Nafion.

Le protocole utilisé consiste à étudier d'abord un polymère plus simple par dynamique moléculaire. Le squelette du Nafion est équivalent à l'unité de répétition du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Nous présentons alors la méthode employée pour optimiser les paramètres du PTFE.

Chapitre 1

Contexte et Motivations de l'étude : l'hydratation du Nafion

Sommaire

1.1	Le Nafion, électrolyte référence de la pile à combustible	14
1.1.1	La pile à combustible, un système énergétique "propre"	14
1.1.2	Principe de fonctionnement d'une PAC de type PEMFC	14
1.1.3	Présentation chimique du Nafion	15
1.2	Une structure à plusieurs échelles	17
1.2.1	Échelle nanométrique : séparation de phases hydrophiles-hydrophobes	17
1.2.2	Passage à l'échelle micrométrique	19
1.2.3	Simulation par dynamique moléculaire (DM) de la structure du Nafion	20
1.2.4	Conclusion : Une structure complexe et difficile à simuler par DM	24
1.3	Diffusion de l'eau et du proton dans le Nafion	25
1.3.1	Capacité de sorption du Nafion	25
1.3.2	Conductivité de la membrane Nafion et mécanismes de conduction	27
1.3.3	Simulation de la diffusion par dynamique moléculaire	30
1.3.4	Conclusion : Modèles de diffusion du proton	31
1.4	Positions des différentes études	32
1.4.1	Interactions moléculaires eau-Nafion	32
1.4.2	Gestion de l'eau à basse hydratation : membrane hybride	33
1.4.3	Structure du PTFE étudiée par dynamique moléculaire	34

1.1 Le Nafion, électrolyte référence de la pile à combustible

1.1.1 La pile à combustible, un système énergétique "propre"

La *pile à combustible* (PAC) est un convertisseur d'énergie : elle transforme l'énergie chimique de la réaction 1.1 en énergie électrique. Le comburant est de l'oxygène (O_2). Le combustible peut être du méthanol (CH_3OH) ou de l'hydrogène (H_2). Nous nous intéressons à la pile à hydrogène qui a l'avantage de fournir de l'énergie en ne rejetant que de l'eau.



Néanmoins le combustible H_2 n'existe pas à l'état naturel sur la planète. Il faut un apport d'énergie pour le synthétiser. L'hydrogène est aujourd'hui majoritairement produit par reformage. Cette technique consiste à faire réagir un hydrocarbure avec de l'eau. Elle a le désavantage de former, outre de l'hydrogène, du monoxyde de carbone. D'autres voies de production pour l'hydrogène sont en développement, notamment l'électrolyse de l'eau à partir d'énergie électrique, ou les cycles thermochimiques à très haute température dans les centrales nucléaires.

L'hydrogène n'est donc pas une source d'énergie mais seulement un moyen de stocker et de transporter l'énergie. C'est un vecteur énergétique.

La PAC est une technologie prometteuse pour réduire les émissions polluantes et notamment les gaz à effet de serre. Cependant il faudra à l'avenir mettre au point un processus propre de fabrication de l'hydrogène, probablement par l'utilisation des énergies renouvelables.

1.1.2 Principe de fonctionnement d'une PAC de type PEMFC

La PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) est la candidate idéale pour les applications portables et mobiles. Elle fonctionne à basse température (60-90°C) et ne rejette que de l'eau.

La figure 1.1 représente le fonctionnement d'une pile de type PEMFC. Elle est alimentée par un flux d'hydrogène gazeux (H_2) à l'anode et d'oxygène gazeux (O_2) à la cathode. L' H_2 subit une réaction d'oxydation (réaction 1.2) à l'anode. Les protons (H^+) formés traversent l'électrolyte de l'anode vers la cathode et viennent réduire l' O_2 selon la réaction 1.3. Les électrons créés à l'anode sont envoyés vers la cathode à travers un circuit électrique : lampe, moteur,...

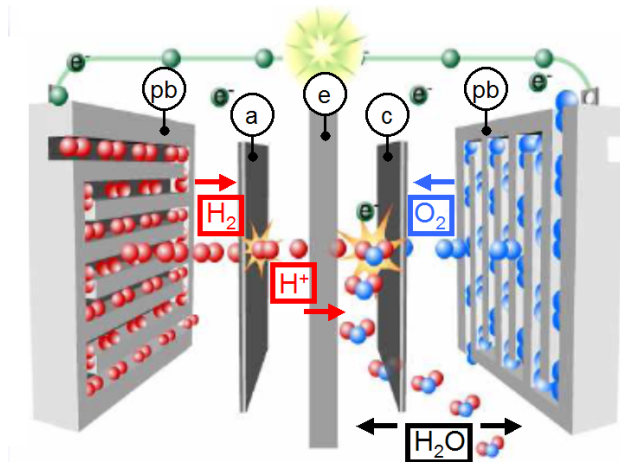
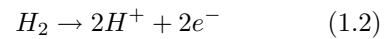
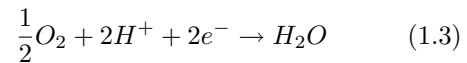


FIG. 1.1 – Principe de la PEMFC, avec : pb : plaque bipolaire, a : anode, e : membrane électrolyte (Nafion), c : cathode

A l'anode :



A la cathode :



L'électrolyte ((e) sur la figure 1.1) doit assurer les trois fonctions suivantes de manière optimale :

- Il sépare les gaz H_2 et O_2 . Il doit donc être imperméable à ces deux gaz.
- Il doit être stable aux niveaux mécaniques et électrochimiques.
- Il assure la *conductivité protonique*.

La famille des *ionomères perfluorés* répond à l'ensemble de ce cahier des charges. Il s'agit de polymères constitués d'une chaîne fluorée sur laquelle sont greffés des chaînons pendants portant des sites ioniques. Les plus connus de ces matériaux sont : le *Nafion*, fabriqué par Du Pont de Nemours (USA), le Flemion, créé par Asahi Chemical (Japon) et le Dow de Dow Chemical (USA).

Le Nafion (®Du Pont de Nemours) est actuellement l'électrolyte ionomère de référence pour la pile à combustible PEMFC. Il présente les meilleurs résultats en terme de conductivité ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante et hydratation maximale) et de durée de vie.

1.1.3 Présentation chimique du Nafion

Le Nafion est une membrane polymère échangeuse d'ions. Sa formule chimique est donnée sur la figure 1.2. Ce polymère est constitué majoritairement d'un *squelette perfluoré* $(CF_2)_n$, qui assure la tenue mécanique du matériau. Il apparaît périodiquement des *chaînes pendantes* qui partent du squelette perfluoré et se terminent par des groupes ioniques $SO_3^- M^+$, avec M un *contre ion* tel Na, K, ou H.

Les contre-ions peuvent être échangés en traitant le polymère dans des solutions données : Pour avoir des contre ions Na^+ , le polymère est plongé dans une solution ionique Na^+-Cl^- . Pour acidifier la membrane, la solution utilisée peut être, par exemple, une solution d'acide chlorhydrique HCl.

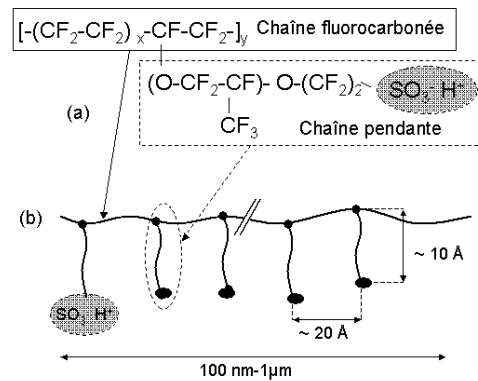


FIG. 1.2 – (a) Formule chimique du Nafion : $5 \leq x \leq 14$ et $100 \leq y \leq 1000$ et (b) Schéma des chaînes pendantes distribuées sur le squelette perfluoré

Dans le cas des membranes acidifiées, le groupe ionique SO_3H est très hydrophile. Le Nafion est en effet fortement acide, avec un pK_A compris entre -1 et -5.1 [2]. Les groupes sulfoniques SO_3H se dissocient en présence d'eau. Il se forme alors un groupe sulfonate SO_3^- et un ion H^+ . Les ions H^+ assurent la conductivité de la membrane Nafion.

Le squelette polymère est de type Téflon (®Du Pont de Nemours), de nom générique polytétrafluoroéthylène (PTFE), qui est par nature hydrophobe.

Ainsi le squelette est de nature hydrophobe, tandis que les sites ioniques sont hydrophiles.

Lors de la synthèse du Nafion, il est possible de contrôler le *taux de charges*, c'est à dire la quantité de charges dans le Nafion, en agissant sur le nombre d'unité de répétition $-(CF_2-CF_2)_x-$ entre les chaînes pendantes. Le paramètre x (figure 1.2) peut varier de 5 à 14. Ce taux de charge est caractérisé par la *masse équivalente* (M_{eq}), correspondant à la masse de polymère par mol de sites ioniques. Elle est donnée en gramme par équivalent : $g.eq^{-1}$.

La nomenclature des membranes Nafion est représentée par un nombre à 3 chiffres. La multiplication par 100 des deux premiers chiffres fournit la valeur de la masse équivalente (en g.eq^{-1}) et le dernier chiffre correspond à l'épaisseur en millième de pouce. Pour avoir l'épaisseur de la membrane en μm , il faut multiplier ce chiffre par 25. Lors de notre travail de thèse, deux types de membranes ont été étudiés :

- Membranes commerciales Nafion 112 (1100 g.eq^{-1} ($x=7$), $50 \mu\text{m}$) et Nafion 115 (1100 g.eq^{-1} , $125 \mu\text{m}$).
- Membranes reconstituées à partir d'une solution de Nafion préparée au laboratoire (1100 g.eq^{-1} , environ $5 \mu\text{m}$).

Après avoir présenté les éléments généraux de la pile à combustible, nous avons décrit l'électrolyte polymère de référence d'une PEMFC : le Nafion. Ce polymère assure le passage des protons de l'anode à la cathode.

Nous allons voir que les propriétés de conduction protonique du polymère sont fortement liées à sa teneur en eau. Ce constat reste difficile à expliquer.

La compréhension de ce phénomène passe dans un premier temps par une très bonne connaissance de la structure du polymère. Cette structure a fait l'objet de nombreuses recherches mais sans parvenir à un unique modèle accepté par l'ensemble de la communauté scientifique.

1.2 Une structure à plusieurs échelles

De nombreuses études de structure ont été menées sur le polymère Nafion. Les domaines ioniques, hydrophiles, et les domaines fluorés, hydrophobes, sont distincts. Sur le spectre de diffusion (rayons X et neutrons), cette séparation est caractérisée par une bosse vers 0.15 \AA^{-1} , appelé *pic ionomère*, et qui se déplace vers les petits angles lors de l'hydratation de la membrane [3, 4]. Le pic ionomère traduit l'existence d'une distance de corrélation de l'ordre de 40 \AA dans le Nafion, laquelle augmente avec la teneur en eau. Cette distance caractéristique est diversement interprétée dans la littérature.

La teneur en eau dans le Nafion est caractérisée par le coefficient λ , égal au nombre de molécules d'eau par unité de groupe sulfoné.

1.2.1 Échelle nanométrique : séparation de phases hydrophiles-hydrophobes

Modèle de "clusters" ioniques dans une matrice hydrophobe

La première étude théorique sur les ionomères a été menée par Eisenberg [5] au début des années 1970. Il a décrit les ionomères par une séparation de phase entre les ions et la chaîne hydrocarbonée. Les forces dipolaires créées par les paires d'ions forment des agrégats ioniques, nommés également "clusters" ioniques. Cette force est en compétition avec la force élastique des chaînes de polymères. Lors de la formation des "clusters", les chaînes de polymères sont étirées et agissent comme un frein à l'agrégation des ions, limitant la taille des agrégats à quelques angströms.

En 1981, Gierke *et al* [6] ont proposé un modèle structural à partir de données de diffraction X aux petits et grands angles, en s'inspirant du modèle de Eisenberg.

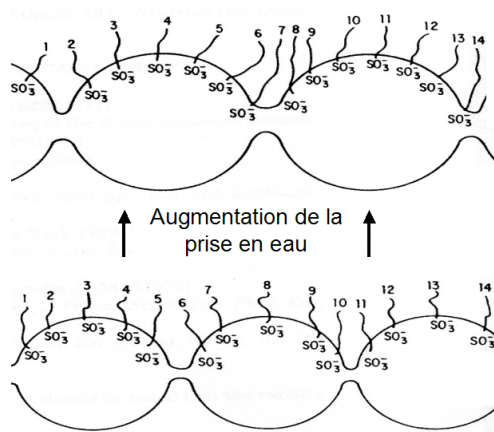


FIG. 1.3 – *Modèle structural de Gierke pour le Nafion. Le diamètre des "clusters" est de l'ordre de 40 \AA , d'après Gierke et al [6]*

D'après Gierke *et al*, le polymère Nafion est constitué d'une *matrice perfluorée* dans laquelle les ions s'agrégent en "*clusters*" *sphériques*. Le pic ionomère représente alors le diamètre de ces "clusters", de l'ordre de quelques dizaines d'angströms. D'après le déplacement du pic ionomère, le diamètre des "clusters" augmentent avec l'hydratation. Les auteurs ont alors postulé que les "clusters" ioniques se regroupent lors de l'absorption d'eau, comme cela est indiqué sur la figure ci-contre.

A forte hydratation, ces "clusters" ioniques sont reliés entre eux par des canaux d'environ 10 \AA de diamètre ce qui permet le passage des protons et assure ainsi la conductivité de la membrane. Cependant aucune donnée expérimentale n'a pu mettre en évidence l'existence de tels canaux.

Ce modèle est très utilisé bien qu'il ait souvent été remis en cause depuis son apparition. Par exemple, les résultats de spectrométrie infrarouge obtenus par Falk [7] (1980) ne sont pas compatibles avec le modèle de Gierke. Falk a en effet estimé que les agrégats ioniques sont soit de plus petite taille que ce qu'indique Gierke, soit non sphériques, contrairement à ce que propose ce dernier.

Pineri *et al* [8] (1982) ont utilisé le modèle de Gierke pour expliquer leurs résultats de diffusion de neutrons. Ce groupe a déterminé des tailles de "clusters" ioniques d'une centaine d'angströms en conditions de saturation, beaucoup plus larges que les valeurs estimées par Gierke.

Gierke n'a pas pris en compte le fait que les chaînes pendantes sont reliées à un même squelette perfluoré. Or la présence de ce squelette influe sur la réorganisation des chaînes pendantes. Les désaccords sur le caractère sphérique ou non sphérique des domaines ioniques, ou sur la taille des "clusters", viennent probablement de cette approximation dans son modèle. Nous allons discuter des autres modèles proposés dans la littérature.

Modèle de couches : canal ionique entouré de deux parois hydrophobes

En 1993, Tovbin et Vasyutkin [9] ont remis en question le modèle de "clusters" ioniques en se basant sur les travaux de spectrométrie infrarouge de Falk et des mesures de diffraction X de solutions de Nafion diluées de Rebrov *et al* [10] (1990).

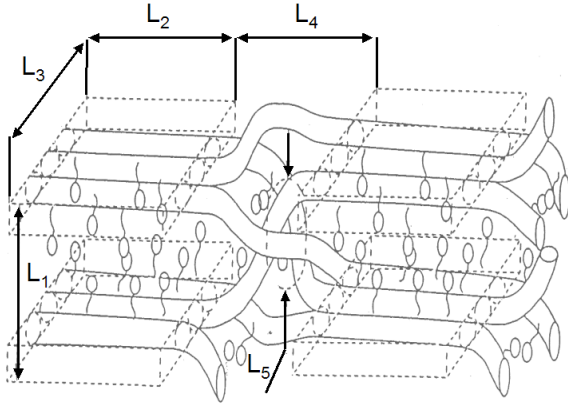


FIG. 1.4 – *Modèle structural de Tovbin pour le Nafion* : $L_1=30-50 \text{ \AA}$, $L_2=100-170 \text{ \AA}$, $L_3=50-100 \text{ \AA}$, $L_4=20 \text{ \AA}$ et $L_5=15-25 \text{ \AA}$, d'après Tovbin *et al* [9]

Ils ont alors proposé un nouveau modèle, avec une *structure en couches*. Les couches sont formées par un enchevêtrement de chaînes fluorocarbonées. Ces couches sont parallèles les unes aux autres et forment des canaux dans lesquels sont situées les chaînes pendantes. Les canaux sont fermés par des régions intermédiaires où les chaînes s'entrecroisent et stabilisent la structure (figure 1.4).

Nous pouvons constater, aux vues des distances caractéristiques L_1 , L_2 , L_3 (respectivement 40 \AA , 130 \AA et 70 \AA), que nous avons en fait à faire à un modèle de "clusters" non sphériques.

Haubold *et al* [11] ont proposé une structure identique en 2001 à partir de résultats issus de diffusion de rayons X aux petits angles. Les spectres de diffusion ont été ajustés avec succès à l'aide d'un modèle dont l'élément de base est un sandwich composé de l'eau d'hydratation entourée de deux éléments composés chacun de la chaîne fluorocarbonée, des chaînes pendantes et des groupes ioniques.

Modèle de rubans hydrophobes entourés d'un domaine ionique

En étudiant des solutions à différentes concentrations en Nafion par diffraction X aux petits angles, Loppinet, Gebel et Williams [12] (1997) ont mis en évidence des *objets de formes cylindriques*, de rayon caractéristique de l'ordre de 20 \AA .

En 2000, Gebel [4] a cherché à rendre cohérent ces observations d'objets cylindriques avec un modèle de type agrégats sphériques. Il a proposé un mécanisme de dilution basé sur une inversion de structure. A partir d'une certaine teneur en eau, la structure du Nafion se réorganise. Elle passe d'une eau entourée de polymère à un polymère entouré d'eau. Les chaînes de polymères s'arrangent alors en agrégats allongés. Ce sont ces agrégats de formes cylindriques qui se retrouvent ensuite dans la solution de Nafion diluée.

Afin de vérifier cette hypothèse, le groupe de Gebel a mené une étude en microscopie de membranes étirées [13]. Ils ont observé une anisotropie de structure qui se manifeste dans la direction de l'étirement. Cette anisotropie ne s'explique pas par un modèle de "clusters" sphériques. En revanche, un modèle de chaînes allongées permet de décrire les images obtenues. Leurs résultats de diffusion de neutrons [14] sont également cohérents avec le modèle de cylindres, mais pas avec celui de "clusters" ioniques.

Rubatat, Gebel et Diat ont réalisé des spectres de rayons X aux petits angles sur une large gamme d'hydratation, la fraction volumique de polymère variant de 90% à 10% [15, 16]. Ils en ont déduit un résultat important : les agrégats cylindriques de chaînes perfluorées semblent présents dès les faibles hydratations.

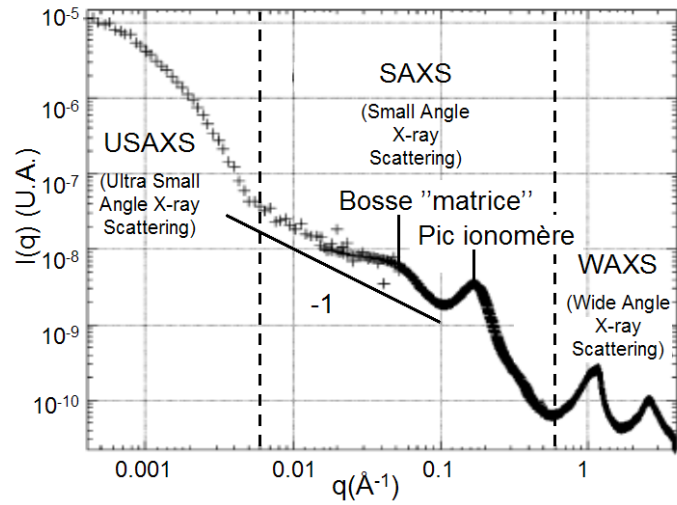
Il apparaît donc que les agrégats de polymères allongés sont des entités de base de la membrane. Le pic ionomère caractérise alors la distance entre ces agrégats. Ces agrégats allongés sont plus probablement sous forme de *rubans* que de cylindres.

Ce modèle de rubans a été étudié en détail par Rubatat [16]. Il a effectué une étude complète de la structure du Nafion, de l'échelle nanométrique au micron.

1.2.2 Passage à l'échelle micrométrique

Grâce à l'utilisation de plusieurs spectromètres, Rubatat a mesuré le spectre de rayons X du Nafion des très petits angles (USAXS) aux grands angles (WAXS), donc sur une large gamme de vecteur de diffusion \vec{q} : $|\vec{q}| = 10^{-4}$ à 4 \AA^{-1} . Il a identifié plusieurs régions sur le spectre obtenu (figure 1.5), associées à différentes tailles caractéristiques, ce qui l'a amené à proposer un modèle du Nafion de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique [16].

FIG. 1.5 – Spectre de diffusion de rayons X du Nafion, d'après Rubatat [15, 16]



- Aux grands q (0.6 à 4 \AA^{-1} , WAXS), deux pics apparaissent, qui caractérisent l'organisation du matériau à l'échelle moléculaire. Le premier pic (3 \AA^{-1}) correspond à la distance entre 2 carbones de la chaîne fluorocarbonée. Le deuxième pic (1.2 \AA^{-1}) représente la distance entre les chaînes fluorocarbonées.
- Le pic ionomère est situé à $q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ (SAXS). Ce pic évolue avec la teneur en eau. Il est lié à la distance entre les agrégats de chaînes de polymère.
- La bosse qui se trouve autour de $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ est appelée bosse "matrice". Elle est attribuée à l'alternance entre domaines amorphes et cristallins.
- La remontée aux petits angles ($q < 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, USAXS) est analysée à l'aide d'un modèle de fluctuation de densité, décrivant l'organisation des agrégats en faisceaux de longueurs caractéristiques 1000 \AA .

La structure issue de ce spectre est représentée sur la figure 1.6. A l'échelle nanométrique, les chaînes fluorocarbonées sont regroupées en rubans de diamètre 10 \AA , les groupes ioniques étant situés à la surface du faisceau de chaînes. La distance entre rubans est de 40 \AA et augmente avec l'hydratation. A l'échelle micrométrique, ces rubans sont organisés sur des tailles caractéristiques de 1000 \AA , avec des domaines complètement désordonnés.

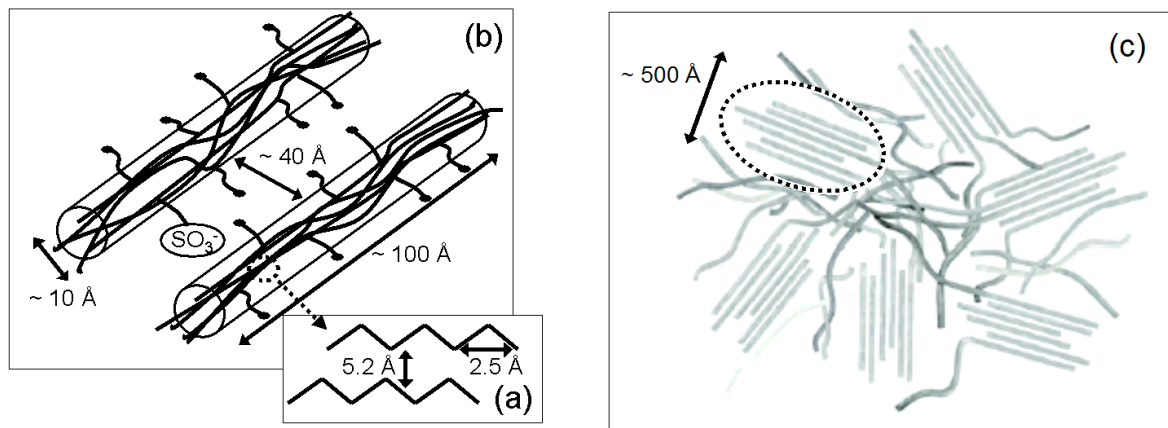


FIG. 1.6 – Organisation du Nafion de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique, (a) structure de la chaîne fluorocarbonée, (b) rubans constitués de plusieurs chaînes, (c) organisation des rubans sur l'échelle du nanomètre, d'après Rubatat [16]

Variation de la distance entre rubans lors de l'hydratation

Gebel [4] a réalisé une étude de la position du pic ionomère en fonction de la fraction volumique de polymère ϕ_p . Soit d_{max} la distance caractéristique issue de la position du pic ionomère ($q_{ionomère}$) et donnée par l'équation 1.4, la courbe 1.7 représente la distance d_{max} en fonction de ϕ_p .

$$d_{max} = \frac{2\Pi}{q_{ionomère}} \quad (1.4)$$

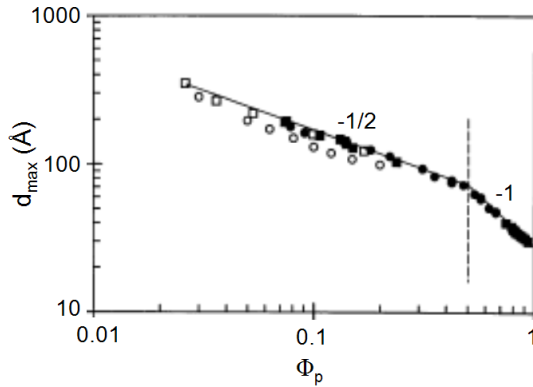


FIG. 1.7 – Loi de dilution du Nafion, tirée de l'évolution de la position du pic ionomère en fonction de la fraction volumique de polymère, d'après Gebel [4]

Gebel [4] a étudié à la fois les membranes saturées en eau (symboles pleins) et les solutions de Nafion (symboles vides) pour parvenir à des fractions volumiques de polymère inférieures à 3%. Il a constaté une continuité des résultats entre la membrane et la solution de Nafion, interprétée comme une continuité de la structure.

La distance caractéristique d_{max} augmente avec l'hydratation. Elle varie de 48 Å pour une membrane plongée dans l'eau à température ambiante, jusqu'à 210 Å pour une solution de Nafion telle que $\phi_p = 7\%$.

La courbe possède deux régimes, avec une rupture de pente pour $\phi_p = 0.5$ ($\lambda = 44$). La variation est en ϕ_p^{-1} dans la zone telle que $\phi_p > 0.5$ ($\lambda < 44$), et en $\phi_p^{-1/2}$ pour $\phi_p < 0.4$. Par extrapolation, $d_{max} = 27$ Å pour le polymère sec.

La structure du Nafion est sujette à polémique. De nombreux modèles sont apparus mais aucun ne fait référence. Le débat sur l'organisation des groupes ioniques reste difficile à trancher. Ils peuvent être sous forme de "clusters" sphériques, comme les décrit Gierke. Cependant les forces élastiques dues au squelette fluorocarboné peuvent maintenir les chaînes pendantes et créer des agrégats allongés de chaînes de polymère, tels ceux proposés par le groupe de Gebel.

Afin d'apporter un autre éclairage sur ces modèles issus d'études expérimentales, plusieurs groupes ont cherché à modéliser la structure du Nafion par dynamique moléculaire.

1.2.3 Simulation par dynamique moléculaire (DM) de la structure du Nafion

Définition de la dynamique moléculaire

Prenons un système contenant une ou plusieurs molécules. La dynamique moléculaire consiste à simuler les configurations d'une molécule en calculant les interactions entre ses propres atomes et avec les atomes d'autres molécules.

Pour un atome donné, nous allons donc sommer tous les *potentiels d'interactions* qui s'exercent sur cet atome afin de déterminer sa position au bout d'une certaine durée. Les potentiels d'interactions communément utilisés sont le potentiel angulaires, le potentiel de torsion, le potentiel de Van der Waals et le potentiel électrostatique. L'ensemble des paramètres qui décrivent les potentiels d'interaction de chaque atome est nommé : *champ de forces* (voir annexe B : Principes de la DM, p.187).

Différentes échelles de simulation du Nafion

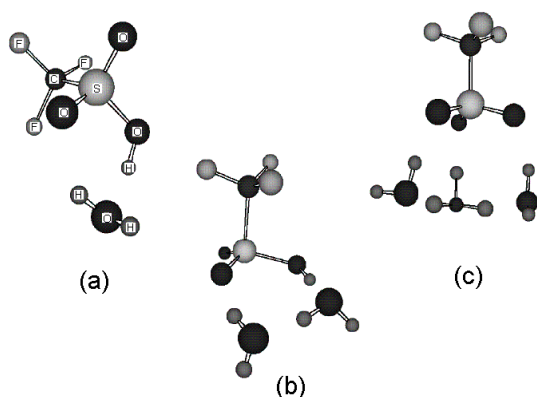
Le Nafion est un système complexe à modéliser. Il est difficile de rendre compte de toutes les interactions intra- et intermoléculaires. Chaque type d'atomes possède son propre champ de forces. Par exemple, les atomes de carbone situés sur le squelette CF_2 ne sont pas dans le même environnement que ceux situés sur la chaîne pendante $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$. Il en est de même pour les atomes d'oxygènes et de fluors. Lorsque chaque atome est pris en compte dans le calcul des potentiels d'interactions, la DM est dite "all-atom" (AA). Nous parlons alors de *modèle atomistique*.

Pour simplifier la modélisation du Nafion, il est possible de rassembler certains groupes d'atomes. Par exemple le groupe CF_2 , élément de base du squelette, est parfois décrit comme une unique particule, appelée *pseudo-particule*. Une telle simulation de DM est dite "united atom" (UA). De telles simplifications permettent de diminuer les temps de calculs et ainsi d'atteindre de longs temps de simulation (de l'ordre de la dizaine de nanosecondes) et/ou de grandes longueurs de boîtes de simulation (de l'ordre de la centaine d'angströms).

Outre la DM, certains auteurs ont simulé la réponse des chaînes pendantes du Nafion à l'hydratation par calcul *ab initio*. Du fait de la durée excessive de tels calculs, ils sont obligés de n'étudier que des petites molécules représentatives des chaînes pendantes.

Calcul *ab initio* : Précision du calcul au dépens de la taille des molécules

Le calcul *ab initio* consiste à résoudre l'équation de Schrödinger. Or cette équation n'a pas de solution analytique pour plus de trois atomes en interaction. Au delà la solution est numérique. elle est le résultat de nombreuses opérations, qui augmentent en puissance du nombre d'atomes. La méthode *ab initio* n'est donc applicable qu'à de très petites molécules situées dans le vide.



Paddison [17] a simulé l'hydratation de l'acide triflique $\text{CF}_3-\text{SO}_3\text{H}$. Il a calculé qu'il est nécessaire d'avoir 3 molécules d'eau pour parvenir à dissocier un groupe sulfonique en un ion H^+ et un anion sulfonate SO_3^- (figure 1.8), puis 6 molécules d'eau pour séparer l'ion H^+ dissocié de l'anion sulfonate. A l'échelle atomique, le calcul *ab initio* est donc pertinent.

FIG. 1.8 – Conformation optimisée par calcul *ab initio* (base B3LYP/6-31G**) de l'acide triflique $\text{CF}_3-\text{SO}_3\text{H}$ hydraté par (a) une molécule d'eau (b) deux molécules d'eau (c) trois molécules d'eau, d'après Paddison [17]

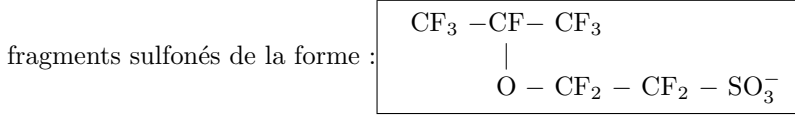
Dans le cadre d'une étude sur la configuration des chaînes pendantes du Nafion, le groupe de Paddison [18, 17] s'est également intéressé à de petites molécules représentant la chaîne pendante : $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_3$, $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$ et $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$. La configuration des molécules a été optimisée par chimie quantique, dans le vide, donc en excluant toute interaction entre chaînes.

Il paraît pour le moins optimiste de relier ces résultats, obtenus pour des chaînes totalement libres, à la configuration de la chaîne pendante dans la membrane Nafion. En réalité, les interactions sont beaucoup plus complexes entre squelette perfluoré, chaînes pendantes, protons et molécules d'eau. Pour travailler sur un nombre beaucoup plus important d'atomes, il est nécessaire d'utiliser la dynamique moléculaire.

Modèle atomistique : Petite échelle de longueur et de temps (10-100 Å et 100 ps-1 ns)

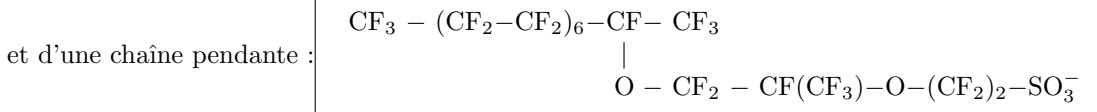
L'approche atomistique ou "all-atom" de dynamique moléculaire prend en compte tous les atomes.

Elliott *et al* [19] ont représenté la membrane Nafion par une suspension de 92 molécules d'eau et 24



La boîte de simulation, de 21 Å de côté, est trop petite pour observer un arrangement structural de taille caractéristique 30 Å. De plus, une telle molécule ne prend pas du tout en compte le fait que le Nafion est constitué d'un squelette perfluoré qui va jouer sur la position des chaînes pendantes.

Vishnyakov *et al* [20, 21, 22] ont travaillé avec un plus grand monomère, formé de 16 groupes CF₂



La boîte de simulation est un peu plus grande : 55 Å, mais la taille des molécules reste faible. Les résultats d'une telle simulation donnent au mieux des indications sur les interactions eau-chaîne pendante mais sans prendre en compte l'influence du squelette.

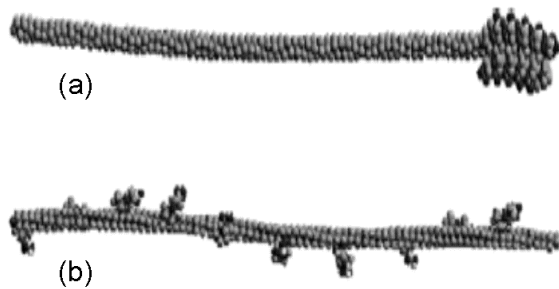


FIG. 1.9 – simulation de la distribution des chaînes pendantes sur le Nafion (a) chaînes pendantes regroupées et (b) chaînes pendantes dispersées, d'après Jang *et al* [23]

Jang *et al* [23] se sont intéressés à l'effet de la distribution des chaînes pendantes sur le transport protonique. Pour cela, ils ont étudié deux cas extrêmes : Soit les chaînes pendantes sont rassemblées à une extrémité, soit elles sont placées périodiquement sur le squelette (chaîne (a) et (b), figure 1.9). Le Nafion peut être décrit par une partie polaire P (chaîne pendante : $P = \text{CF}_2 - \text{CF}(\text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_3\text{H})$) et une partie non polaire N (squelette : $N = \text{CF}_2 - \text{CF}_2$). Les deux molécules sont alors $N_{70}P_{10}$ (cas regroupé) et $(N_7P)_{10}$ (cas dispersé).

L'intérêt d'une telle simulation est d'avoir plusieurs chaînes pendantes situées sur une même chaîne fluorocarbonée.

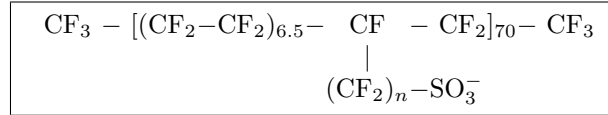
Jang *et al* ont déterminé une densité simulée de 5% à 9% plus faible que la densité expérimentale pour $\lambda = 15$. La séparation de phase hydrophile-hydrophobe a été mise en évidence par simulation dans le cas regroupé (a) mais pas dans le cas dispersé (b). Le facteur de structure calculé à partir de la simulation n'est pas en accord avec le spectre expérimental. Ces nombreux écarts par rapport à l'expérience rendent le modèle peu crédible.

Les groupes précédents ont réalisé une approche atomistique, dont nous pouvons constater les limites. Il n'est en effet pas possible d'augmenter les boîtes et les durées de simulation, sous peine d'avoir des temps de calculs excessifs. Généralement, les molécules "modèles" sont constituées d'une chaîne CF₂ de dizaines de carbones et d'une unique chaîne pendante, ce qui est nettement insuffisant pour déterminer la structure du Nafion. Pour lancer des simulations à plus grande échelle, il est nécessaire de moyenniser les interactions sur des groupes d'atomes.

Modèle pseudo-particules : Grande échelle de longueur et de temps (100-200 Å et 10 ns)

Le modèle de pseudo-particules permet de diminuer le nombre d'atomes et donc le nombre d'interactions.

Jinnouchi et Okazaki [24] ont représenté le Nafion par une chaîne :



Ils ont décrit les groupes CF_3 et CF_2 par des particules de charge nulle. L'avantage de ce modèle est de pouvoir augmenter la longueur du squelette (70 chaînes pendantes), ce qui n'était pas le cas dans les modèles précédents. Par contre la chaîne pendante décrite par Jinnouchi et Okazaki ne tient compte ni des ponts éthers, absents, ni des dipôles créés entre les atomes C et F puisque le groupe CF_2 est considéré comme une particule de charge nulle. Une telle modélisation ne représente donc pas toutes les interactions au sein du polymère. Pour $\lambda = 14.3$, l'erreur entre densité simulée et expérimentale vaut 7%, ce qui est excessif pour valider le modèle.

Yamamoto et Hyodo [25] ont utilisé une approche qui s'inspire du modèle de pseudo-particules puisqu'ils ont décrit tous les groupes constitutifs du Nafion par des grains. Un grain correspond à une suite d'atomes, entre lesquels les interactions ne sont pas prises en compte. Les auteurs ont considéré que l'important est d'avoir une partie hydrophobe et hydrophile. Le grain A : $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ modélise le squelette et les grains B : $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ et C : $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ modélisent la chaîne pendante. La molécule est alors représentée par la figure 1.10.

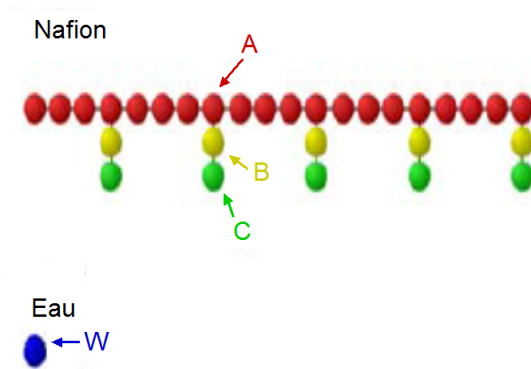


FIG. 1.10 – Modèle de grains pour le polymère Nafion, le volume d'un grain est de 0.11 nm^3 , d'après Yamamoto et Hyodo [25]

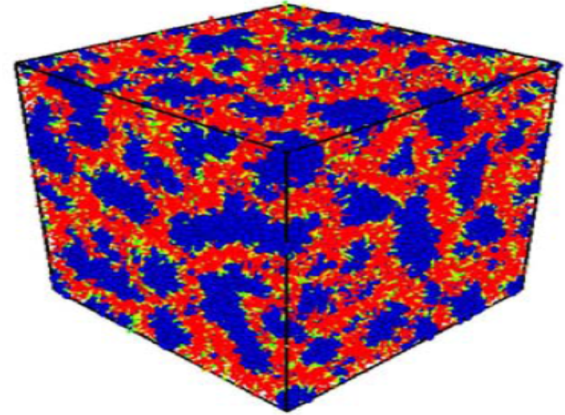
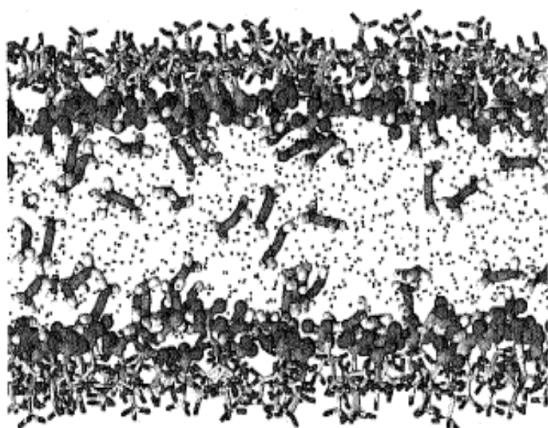


FIG. 1.11 – Structure à l'équilibre (après 50 ns) pour $\lambda = 10$, d'après Yamamoto et Hyodo [25]

À l'équilibre (après 50 ns), ils ont mis en évidence une séparation de phases avec des "clusters" ioniques non sphériques (figure 1.11). Ils ont obtenu des tailles de "clusters" de 53 Å pour $\lambda = 10$ mais n'ont pas distingué de canaux. Leur structure se rapproche donc plutôt du modèle de Tovbin [9]. Malgré de nombreuses approximations concernant les interactions, les résultats de Yamamoto et Hyodo sont intéressants en ce qui concerne les tailles et formes des "clusters" ioniques. Les échelles de temps et de longueurs observées permettent en effet de comparer simulation et expérience.

Urata *et al* [26] ont décrit le polymère Nafion de manière identique à Vishnyakov et Neimark, par répétition de petits monomères possédant une seule chaîne pendante. En revanche, ils utilisent des pseudo-particules pour les groupes CF_3 , CF_2 et CF . Le nombre de molécules d'eau varie de 1433 à 3435 selon la teneur en eau, dans des boîtes de simulation de côtés compris entre 55 et 85 Å, pour des temps de simulation de 1.3 à 2.5 ns.

D'après leurs simulations, les chaînes pendantes sont perpendiculaires à la surface hydrophile et hydrophobe, ce qui tend à valider le modèle de rubans proposés par Rubatat.



Spohr [27] a limité le squelette perfluoré à un volume exclu et a décrit entièrement la chaîne pendante. Le nombre de chaînes pendantes est de 40 ou 80 et le nombre de molécules d'eau de 560 ou 1528. Avec un tel modèle le squelette est fixe et forme un canal visible sur la figure ci-contre dans lequel se situent les chaînes pendantes, les protons et l'eau. Un tel modèle est cohérent avec le modèle de Rubatat et avec le modèle proposé par Haubold *et al*.

FIG. 1.12 – Représentation par Spohr de la membrane Nafion hydratée, seul le complexe de Zundel H_5O_2^+ et les chaînes pendantes sont représentés, les molécules d'eau sont sous forme de points, d'après Spohr [27]

1.2.4 Conclusion : Une structure complexe et difficile à simuler par DM

Nous avons constaté qu'il n'existe pas de modèle de structure accepté par l'ensemble de la communauté scientifique. Le modèle de Rubatat *et al* commence à être pris en considération mais le modèle développé par Gierke *et al* reste toujours utilisé.

De nombreux travaux ont été menés en dynamique moléculaire pour modéliser le Nafion.

- Les modèles atomistiques, qui prennent en compte tous les atomes du Nafion, ne peuvent pas simuler des tailles supérieures à 50 Å et des durées supérieures à 1 ns. Cette limite exclut la possibilité de déterminer la structure du Nafion par ce type de simulation.
- Les différents modèles pseudo-particules permettent d'obtenir des résultats sur des boîtes de l'ordre de 100 Å, donc de taille comparable à la taille des "clusters" dans le modèle de structure de Gierke ou au diamètre des rubans dans le modèle de structure de Rubatat. Cependant les résultats trouvés dans la littérature ne permettent pas de trancher entre les différents modèles de structure pour le Nafion.

Une critique redondante de ces travaux est que les différents groupes n'ont jamais développé de paramètres spécifiques pour décrire les atomes constitutifs du polymère Nafion. Ils ont utilisé la plupart du temps un champ de forces générique nommé Dreiding [28], développé pour des petites molécules organiques et des molécules biologiques. Or les interactions interatomiques dans le Nafion ne sont pas les mêmes que les interactions interatomiques dans de telles molécules.

Il est alors nécessaire de déterminer un champ de forces propre au polymère Nafion. Ensuite il sera possible de modéliser le polymère en terme de pseudo-particules afin de comparer la structure simulée avec la structure expérimentale à l'échelle nanométrique.

1.3 Diffusion de l'eau et du proton dans le Nafion

Nous avons vu les modèles les plus courants pour décrire la structure du Nafion. Nous avons donc les outils pour comprendre comment l'eau absorbée va se comporter dans le Nafion. De nombreux travaux ont décrit l'absorption de l'eau puis les processus de diffusion de l'eau et du proton à travers la membrane.

1.3.1 Capacité de sorption du Nafion

Lorsque la membrane est soumise à un gaz hydraté, elle absorbe une quantité d'eau qui est fonction du degré d'hydratation du gaz. Cette propriété est décrite par une *isotherme de sorption*. L'isotherme de sorption est la courbe $\lambda = f(RH)$ à température constante T_0 :

- Le paramètre λ est égal au nombre de molécules d'eau par groupes sulfonés : $\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3}}$ (1.5)

Avec :		
n_{H_2O}	Nombre de moles d'eau absorbée	$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M(H_2O)}$ en mol
m_{H_2O}	Masse d'eau absorbée	en g
$M(H_2O)$	Masse molaire de l'eau	$M(H_2O) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$
n_{SO_3}	Nombre de moles de groupes sulfonés	$n_{SO_3} = \frac{m_0}{M_{eq}}$ en mol
m_0	Masse de polymère après séchage	en g
M_{eq}	Masse équivalente	$M_{eq} = 1100 \text{ g.eq}^{-1}$

- RH (Relative Humidity) est le taux d'hydratation, défini par l'équation : $RH = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T_0)}$ (1.6)

Avec :	
P_{H_2O}	Pression partielle en eau
$P_{sat}(T_0)$	Pression de saturation à la température T_0 de l'expérience

L'isotherme de sorption est réalisée en utilisant une balance de pesée placée dans une enceinte dont la température et le taux de vapeur sont contrôlés. Soit m_0 la masse de l'échantillon après séchage et

$m(RH)$ la masse de l'échantillon à un taux d'hydratation RH, λ vaut : $\lambda = \frac{(m(RH) - m_0) \cdot M_{eq}}{18 \cdot m_0}$ (1.7)

Nous avons tracé 5 isothermes de sorption d'un Nafion 1100 g.eq^{-1} à 25°C issues de la littérature (figure 1.13). Elle sont toutes caractérisées par trois régimes :

- La prise en eau est forte en début d'hydratation ($RH < 15\%$), λ augmente rapidement, environ de 0 à 2.
- Sur un domaine de RH de 15% à 75%, λ varie de 2-3 à 6-7. L'absorption d'eau est nettement plus faible.
- Enfin, à haute hydratation (75% à 100%), λ croît très rapidement, passant de 6 à 15.

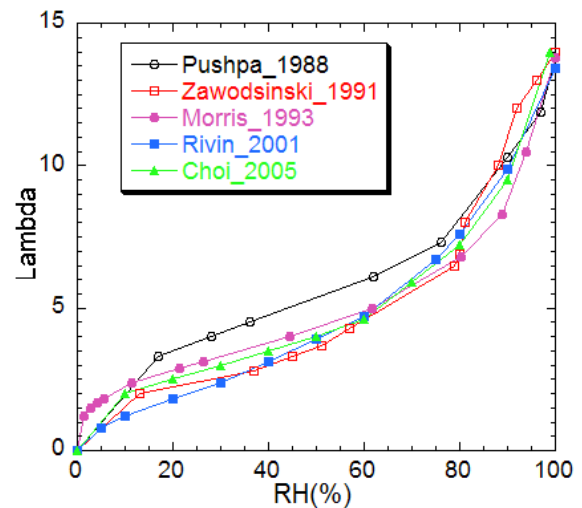


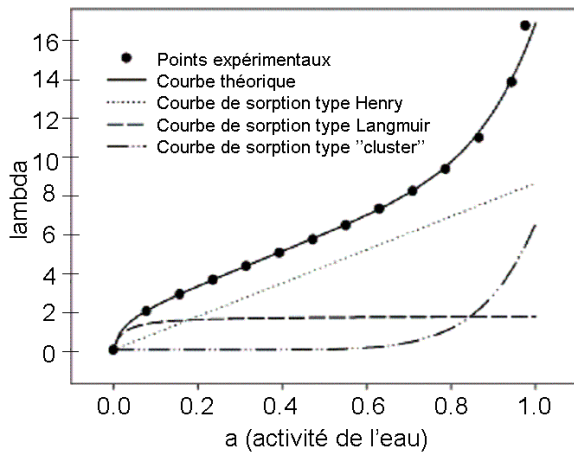
FIG. 1.13 – Isothermes de sorption d'un Nafion 1100 g.eq^{-1} à 25°C , d'après [2, 29, 30, 31, 32]

La forme sigmoïdale des isothermes de sorption reste toujours la même (figure 1.13). A très faible hydratation, les premières molécules d'eau viennent dissocier les groupes SO_3H , très hydrophiles [32]. Ensuite, jusqu'à environ 60% d'hydratation, l'eau absorbée hydrate les groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+ [33]. Puis, de 60% à 100% d'hydratation, la forme de la courbe est interprétée par l'aggrégation des molécules d'eau.

En revanche, les valeurs de λ peuvent différer selon les auteurs [2, 29, 30, 31, 32]. Ce constat s'explique de deux manières :

- Plusieurs auteurs ont noté que la prise en eau dépend de plusieurs paramètres : masse équivalente, température, mais aussi prétraitement de la membrane [2, 33, 34]. La courbe de sorption n'est jamais tout à fait identique.
- Le séchage initial des échantillons et donc la définition du polymère "sec" diffère selon les publications. Or, par spectrométrie infrarouge, de nombreux auteurs [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41] ont montré qu'il subsiste un certain nombre de molécules d'eau même dans des conditions de séchage intense. Korzeniewski *et al* [40], après séchage 24h à 110°C, ont estimé à $\lambda = 3$ le nombre de molécules d'eau par site sulfonique. Cette valeur est surprenante en comparaison de la valeur donnée par Ludvigsson *et al* [38], après séchage sous vide à température ambiante : $\lambda = 1$. Ces deux exemples prouvent que la courbe de sorption débute toujours à $\lambda_{\text{initial}} \neq 0$, et que la valeur de λ_{initial} dépend des conditions de séchage.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la forme sigmoïdale de la courbe de sorption. Cette forme se retrouve pour la sorption des polyimides sulfonés. Detallante *et al* [42] ont décrit la courbe de sorption d'une membrane polyimide sulfoné. Nous nous intéressons alors au modèle proposé par les auteurs. Ils ont repris l'équation de sorption proposée par Park [43]. Cette équation est composée de trois termes, représentés graphiquement sur la courbe 1.14. Le premier terme est une équation de type Langmuir, le second terme correspond à la loi de Henry et le dernier terme est lié à l'aggrégation des molécules d'eau.



La description de la courbe de sorption de la membrane polyimide peut être transposée à celle du Nafion. La première partie (convexe) de la courbe peut être attribuée à une sorption de type Henry-Langmuir. Les domaines ioniques, hydrophiles, établissent des liaisons H fortes avec les molécules d'eau. De plus, les volumes vides préexistants dans la membrane facilitent l'absorption d'eau. La seconde partie de la courbe (concave) est dominée par une contribution qui correspond à l'aggrégation des molécules d'eau [44].

FIG. 1.14 – Isothermes de sorption d'une membrane polyimide sulfoné à 25°C, d'après Detallante *et al* [42]

D'autres auteurs interprètent la courbe de sorption à l'aide du modèle de Flory-Huggins. Ce modèle est utilisé comme base à laquelle il est nécessaire d'ajouter un terme afin d'améliorer la modélisation de la courbe de sorption [2, 34].

Futerko et Hsing [34] ont considéré qu'une partie de l'eau est liée très fortement au complexe $\text{SO}_3^- \cdots \text{H}^+$ et le contenu en eau dans la membrane est alors sous estimé. Ils ont ajouté à l'équation de Flory-Huggins un terme λ_C représentant la fraction de groupes SO_3H qui se transforment en groupes SO_3^- et qui varie avec le taux d'hydratation. L'accord est très bon entre la courbe modélisée et la courbe expérimentale.

Le paramètre λ_C subit une forte augmentation dès les faibles hydratations ($\lambda_C = 0.80$ à RH = 2%, 30°C) et atteint rapidement sa valeur maximale pour RH = 20% ($\lambda_C = 1$).

Le caractère hydrophile du Nafion n'est pas uniquement du aux propriétés hydrophiles de ses groupes acides sulfoniques. L'élasticité du polymère joue sur ses propriétés de gonflement et donc sur sa capacité de sorption. Choi *et al* [2] ont pris en compte les effets de la pression de gonflement par l'ajout d'un terme lié au module d'Young du polymère. Ils obtiennent un très bon accord avec la courbe de sorption expérimentale.

De nombreux modèles (Henry-Langmuir, Flory-Huggins) ont été proposés pour expliquer la forme de la courbe de sorption. Les paramètres déterminés par ces modèles ne nous permettent pas de trancher entre l'un ou l'autre. Il reste à relier ces propriétés de sorption à la conductivité de la membrane.

1.3.2 Conductivité de la membrane Nafion et mécanismes de conduction

Conductivité en fonction de la prise en eau

La courbe de conductivité : σ en fonction de λ d'une membrane Nafion 117 à 25°C est présentée sur la figure 1.15, issue de la référence [30].

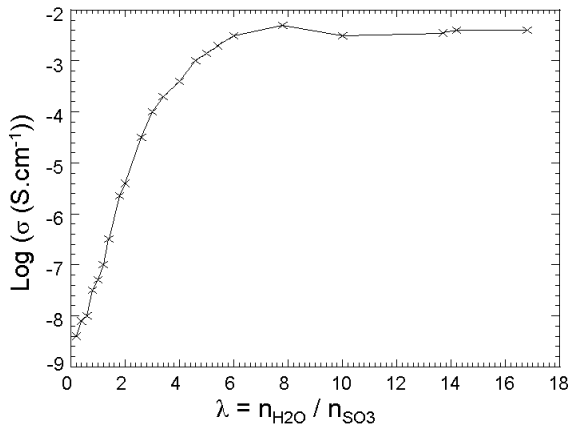


FIG. 1.15 – Conductivité du Nafion 117 en fonction de λ à 25°C, d'après Morris et Sun [30]

Dès $\lambda = 0$, il existe une mesure significative de $\sigma = 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$.

La conductivité vaut $\sigma = 3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ dès $\lambda = 2$. Il semble ensuite exister deux régimes sur la courbe de conductivité :

- La conductivité augmente de trois ordres de grandeur de $\lambda = 2$ à 6 : $\sigma = 3.10^{-6}$ à $3.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.
- Cette augmentation est ensuite moins rapide mais toujours constante jusqu'à une hydratation maximale $\lambda = 17$ pour laquelle $\sigma = 7.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Plusieurs auteurs ont cherché à modéliser la conduction protonique. Une revue a été rédigée à ce sujet par Kreuer *et al* en 2004 [45]. Ils ont d'abord décrit le conduction de l'ion H^+ dans l'eau pour adapter ensuite le modèle à la conduction dans la membrane Nafion.

Mécanismes de conduction protonique en solution aqueuse

Dans une solution contenant des molécules H_2O et des protons, ces derniers peuvent diffuser soit par *diffusion "véhiculaire"*, soit par le *mécanisme de Grotthuss*.

L'eau est un liquide possédant un coefficient d'autodiffusion élevé ($2.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$). Dans le cas d'une solution acide, les ions hydronium H_3O^+ peuvent être entraînés par les molécules d'eau. Ce type de diffusion est la diffusion "véhiculaire".

Le mécanisme de Grotthuss est défini par le saut de l'ion H^+ d'une molécule d'eau à une autre par réarrangement de liaisons hydrogène (liaisons H) (figure 1.17).

Kreuer *et al* [45] ont proposé un autre mécanisme de diffusion, nommé *diffusion "structurale"*. Ce mécanisme est basé, comme le mécanisme de Grotthuss, sur la réorganisation des liaisons H autour de l'ion H^+ . En solution aqueuse, le proton H^+ peut créer un ion $H_5O_2^+$ (ion Zundel), ou bien être sous la forme d'un ion hydronium H_3O^+ hydraté, nommé ion Eigen : $H_9O_4^+$. Notons que l'ion Zundel est en fait une manière simple d'écrire l'équilibre entre deux configurations : $H_3O^+ \cdots H_2O \leftrightarrow H_2O \cdots H_3O^+$.

Les liaisons H autour de H^+ sont donc en permanente évolution, ce qui contribue au déplacement de la charge positive. Ce mécanisme de *"diffusion structurale"* est représenté sur la figure 1.16. Un ion Zundel est converti en un ion Eigen, qui peut donner naissance à un nouvel ion Zundel. Le proton a alors diffusé.

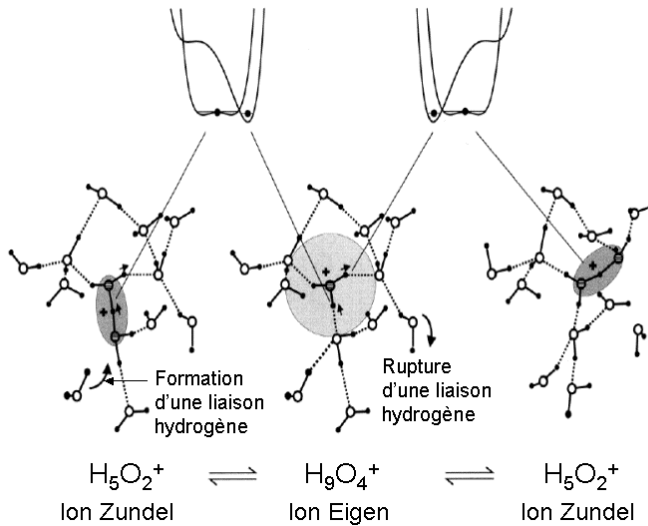


FIG. 1.16 – Mécanisme de *"diffusion structurale"* pour le transport du proton dans l'eau liquide, d'après Kreuer *et al* [45]

Le mécanisme de *"diffusion structurale"* est équivalent au mécanisme de Grotthuss. Cependant, pour le mécanisme de Grotthuss, toutes les molécules d'eau sont orientées de manière à créer un phénomène coopératif (figure 1.17). Un tel processus demanderait une énergie trop grande pour orienter les molécules d'eau, ce qui est incohérent avec une diffusion rapide de faible énergie d'activation. D'après Kreuer *et al*, la coopération est sans doute présente mais seulement entre les molécules d'eau entourant le proton.

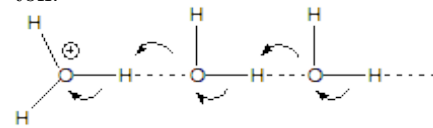


FIG. 1.17 – Mécanisme de Grotthuss, d'après Agmon [46]

Mécanismes de conduction protonique dans la membrane Nafion

D'après Kreuer *et al* [45], à fort degré d'hydratation ($\lambda \geq 12$), l'eau est "bulk" au centre des canaux qui relient les domaines hydrophiles. les mécanismes de transport sont identiques à ceux décrits en solution aqueuse. La conduction protonique est majoritairement assurée par diffusion "structurale".

Lorsque le nombre de molécules d'eau diminue, la densité de charges augmente, ce qui réduit les possibilités de réarrangement ionique et donc ralentit la diffusion structurale. La diffusion devient "véhiculaire".

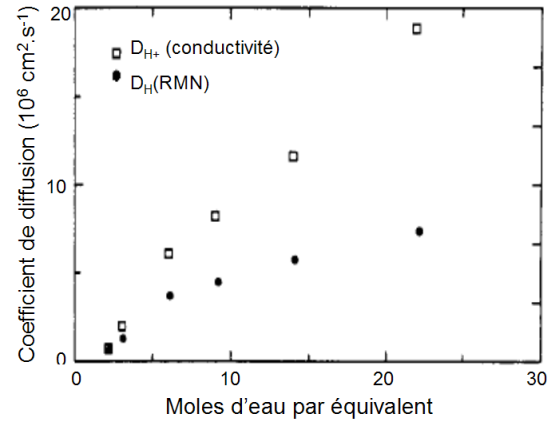
Cette description est complétée par Choi *et al* [2, 47]. Les auteurs parviennent à reproduire la courbe de conductivité de la membrane Nafion en fonction de la prise en eau à l'aide d'un modèle basé sur 3 mécanismes de conduction protonique : une diffusion "véhiculaire", une diffusion de type Grotthuss et une diffusion à l'interface autour des ions SO_3^- .

Deux types d'eau sont distinguées : une eau "bulk" au milieu des domaines hydrophiles et une "eau de surface" pour laquelle les protons sont très lents du fait des attractions électrostatiques $SO_3^- - H^+$. D'après les résultats obtenus, la contribution de la diffusion "Grotthuss" est majoritaire dès un taux d'hydratation supérieur à 5%. A très faible hydratation, environ 90% de l'eau est de type "eau de surface" et la contribution majoritaire à la conduction protonique est donc la diffusion sur l'interface, qui permet d'interpréter la chute de conductivité. Ces résultats sont en accord avec les types d'eau définis pour expliquer les isothermes de sorption : eau fortement liée aux ions à faible hydratation et eau libre à forte hydratation.

Zawodsinski *et al* [29, 33] et Perrin [48] ont comparé le coefficient d'autodiffusion de l'eau $D_s(\text{H}_2\text{O})$, mesuré par RMN, à la mesure du coefficient de diffusion du proton $D_s(\text{H}^+)$, calculé par la relation de Nernst-Einstein à partir de la conductivité. Notons que cette relation est valable pour des solutions diluées. Néanmoins les résultats déterminés dans le Nafion sont satisfaisants.

Le coefficient de diffusion de l'ion H^+ : $D_s(\text{H}^+)$ a été calculé sur toute la gamme de λ .
En début d'hydratation, pour $\lambda < 3$, les deux coefficients sont égaux : $D_s(\text{H}^+) = D_s(\text{H}_2\text{O})$.
Dès $\lambda > 3$, l'ion H^+ diffuse plus rapidement que l'eau : $D_s(\text{H}^+) > D_s(\text{H}_2\text{O})$.

FIG. 1.18 – Comparaison entre le coefficient de diffusion de H^+ $D_s(\text{H}^+)$ et le coefficient d'autodiffusion de l'eau $D_s(\text{H}_2\text{O})$ dans une membrane Nafion 117 en fonction de l'hydratation, d'après Zawodsinski *et al* [29]



A basse hydratation, les deux espèces que sont l'eau et les ions H^+ semblent avoir le même mécanisme de diffusion, ce qui n'est plus le cas à haute hydratation, pour laquelle la diffusion du proton est nettement plus rapide que celle de l'eau. D'après Zawodsinski *et al*, l'inégalité s'explique par le fait que le mécanisme de saut de Grotthuss est prépondérant à haute hydratation. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Kreuer *et al* [45] et Choi *et al* [2, 47].

Diffusion de l'eau à l'échelle moléculaire

Pour étudier la diffusion de l'eau à l'échelle moléculaire, Perrin [48] a mené une étude de diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) sur la membrane Nafion dans différents états d'hydratation.

Le modèle proposé pour décrire les spectres postulent deux types de diffusion de l'eau : une diffusion localisée et une diffusion à longue distance entre sphères de confinement représentée schématiquement sur la figure 1.19 [48, 49, 50]. Notons que cette technique mesure la diffusion de l'atome d'hydrogène ^1H et ne permet pas de différencier les atomes d'hydrogène ^1H de H_2O et de H_3O^+ .

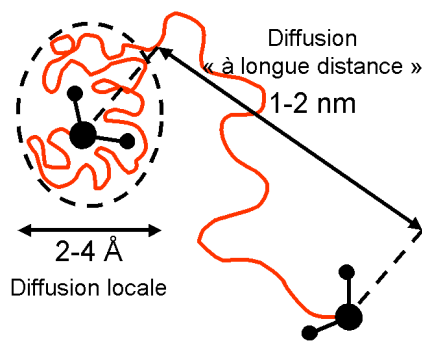


FIG. 1.19 – Modèle à deux types de diffusion : diffusion confinée (2-4 Å) et diffusion "à longue distance" ($\sim 1 \text{ nm}$), d'après Perrin [48]

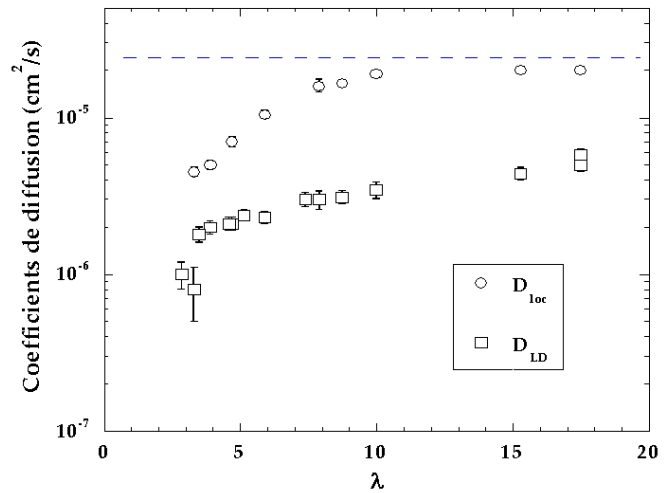


FIG. 1.20 – Évolutions du coefficient de diffusion locale (D_{loc}) et du coefficient de diffusion à longue distance (D_{LD}) de l'atome ^1H en fonction de λ , d'après Perrin [48]

Le coefficient de diffusion locale D_{loc} augmente jusqu'à $\lambda = 10$ puis atteint un plateau pour lequel la diffusion confinée est presque aussi rapide qu'une diffusion de type eau "bulk". En revanche, à basse hydratation, la diffusion confinée est ralentie d'un facteur 10 par rapport à l'eau "bulk". Cette diffusion est localisée dans un très petit domaine, de 2 à 4 Å, soit quelques molécules d'eau.

Dès $\lambda = 3$, une composante de diffusion à longue distance est nécessaire pour interpréter les spectres. Il existe donc un chemin de diffusion à l'échelle nanométrique dès les très faibles hydratations, comme ce que nous avons observé sur la courbe de conductivité. Le coefficient de diffusion augmente fortement jusqu'à une valeur de $\lambda = 5$ puis plus modérément mais il n'atteint pas de plateau. Cette diffusion à longue distance semble liée à la conductivité puisque les deux courbes ont des comportements équivalents.

1.3.3 Simulation de la diffusion par dynamique moléculaire

La majorité des auteurs valident leurs modèles de Nafion en comparant les coefficients de diffusion simulés de l'eau et du proton dans la membrane avec les coefficients expérimentaux.

Les boîtes de simulation doivent être de l'ordre de la taille caractéristique du domaine de diffusion. Il en est de même pour les temps de simulation. Le coefficient de diffusion simulé D est calculé par la formule d'Einstein [51], donnée par l'équation 1.8 :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (r_i(t + t_0) - r_i(t_0))^2 \rangle \quad (1.8)$$

La grandeur $\langle (r_i(t + t_0) - r_i(t_0))^2 \rangle$ est le déplacement carré moyen, moyenné sur l'ensemble des molécules et des origines de temps t_0 possibles. Cette formule est valable si la diffusion a atteint un régime fickien. Ce régime est atteint après des temps de l'ordre de 1 ns [52].

Comme nous l'avons vu pour la structure, les modèles sont difficilement comparables à l'expérience, du fait des échelles considérées. Les coefficients d'autodiffusion de l'eau déterminés expérimentalement correspondent à des longueurs de diffusion de l'ordre du micron, inatteignables en dynamique moléculaire.

En revanche, Perrin a obtenu en 2006 un coefficient de diffusion à l'échelle nanométrique comparable aux résultats de dynamique moléculaire, nommé coefficient de diffusion "à longue distance". Ce coefficient vaut $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 298K en conditions de saturation.

Elliott *et al* [19] ou Vishnyakov *et al* [20, 21, 22] ont déterminé un coefficient d'autodiffusion de $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (RH=100%, T=298K). Cette valeur est deux ordres de grandeur plus faibles que la valeur expérimentale. L'utilisation de modèles atomistiques n'est donc pas pertinent pour calculer un tel coefficient.

En revanche, avec les modèles pseudo particules, les auteurs obtiennent de bien meilleurs résultats. Jinnouchi et Okazaki [24] ont obtenu un coefficient de $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (RH=100%, T=298K). Vu la simplicité du modèle utilisé (pseudo-particules, pas de ponts éthers), il est étonnant de trouver de si bons accords entre expérience et simulation. Le fait d'avoir une valeur quatre fois plus grande que la valeur expérimentale est sans doute dû au ralentissement de l'eau dû au fait de la tortuosité à l'échelle nanométrique, qui n'est pas prise en compte par Jinnouchi et Okazaki.

Notons que si la diffusion de l'eau peut être simulée, il est autrement plus difficile de simuler la diffusion du proton. Les mécanismes de Grotthuss et de diffusion "structurale" sont très compliqués à modéliser car il n'est pas possible en dynamique moléculaire de casser une liaison et d'en former une nouvelle. Spohr [27, 53] est le premier à prendre en compte ces deux mécanismes de diffusion. Il utilise pour cela un modèle nommé "*Empirical Valence Bond*" (EVB) qui consiste à simuler le complexe H_5O_2^+ par deux états : $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$. Il a déterminé un coefficient de diffusion du proton de $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 298 K, pour $\lambda = 14$. L'ion H^+ diffuse plus rapidement que l'eau seule, en accord avec les conclusions expérimentales macroscopiques [29].

Les résultats de simulation pour la diffusion de l'eau et du proton dans le Nafion sont encourageants. Dans le cadre des modèles pseudo-particules, les coefficients déterminés sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. De plus, le modèle EVB permet de décrire la diffusion du proton par sauts.

Néanmoins les limites exprimées pour la structure du Nafion demeurent. Aucun modèle ne s'appuie sur des paramètres de simulation propre au Nafion. La détermination de tels paramètres est une étape incontournable pour obtenir des simulations de dynamique moléculaire fiable sur le polymère Nafion.

1.3.4 Conclusion : Modèles de diffusion du proton

Il existe deux modes de diffusion du proton au sein de la membrane Nafion :

- Une diffusion "véhiculaire", pour laquelle le proton est entraîné par la diffusion de l'eau,
- Une diffusion "structurale" ou mécanisme de Grotthuss, qui correspond au déplacement de la charge sur les molécules d'eau par réorganisation des liaisons H.
- Un troisième type de diffusion est postulé lorsque le taux d'hydratation est très faible : le proton diffuse le long des ions sulfonates. Cette diffusion lente explique la valeur non nulle de la conductivité, même à très faible teneur en eau.

En début d'hydratation ($\lambda \leq 2$), l'eau absorbée dissocie les groupes SO_3H , très hydrophiles. Elle reste très fortement liée aux groupes ioniques formés. D'après Kreuer [45], le transport du proton a lieu majoritairement par un mécanisme de type "véhiculaire".

Lorsque la teneur en eau augmente, il apparaît une eau plus libre qui tend vers une eau "bulk". Le proton diffuse alors majoritairement par le mécanisme de Grotthuss ou par diffusion "structurale".

La courbe de conductivité atteint un plateau vers $\lambda \simeq 6$. A plus haute hydratation, les molécules d'eau supplémentaires absorbées semblent très peu influencer sur la courbe de conductivité. Cependant ce seuil est difficile à interpréter. Nous notons qu'il se retrouve au niveau du coefficient de diffusion de l'atome ^1H à l'échelle nanométrique mesuré par Perrin [48].

1.4 Positions des différentes études

1.4.1 Interactions moléculaires eau-Nafion

L'eau est un élément capital dans le bon fonctionnement d'une pile à combustible. La conductivité d'une membrane Nafion chute dès que le nombre de molécules d'eau par sites sulfonés λ est inférieur à 6. Il est nécessaire de comprendre d'où vient une telle diminution de la conductivité en étudiant les relations entre la structure et les propriétés de conduction de la membrane.

Ce problème est complexe car il nécessite plusieurs échelles d'interprétation. La membrane Nafion possède en effet une structure multiéchelle, qui, de plus, n'est pas clairement établie. Deux grands modèles sont en compétition :

- Un modèle de "clusters" ioniques : à l'échelle nanométrique, les "clusters" se regroupent en domaines sphériques au milieu d'une matrice polymère. A plus grande échelle, ils sont reliés entre eux par des canaux qui assurent le passage des protons [6].
- Un modèle de rubans perfluorés : Les chaînes fluorocarbonées sont regroupées sous forme de rubans dont les groupes ioniques pointent vers l'extérieur. Ces rubans sont arrangés en faisceaux de taille caractéristique 1000 Å qui alternent avec des domaines désordonnés [16].

Il existe plusieurs mécanismes de diffusion du proton à travers ces domaines ioniques : diffusion "véhiculaire", diffusion "structurale" (ou mécanisme de Grotthuss), dont la part relative varie selon le degré d'hydratation. En début d'hydratation, la diffusion serait majoritairement "véhiculaire", puis "structurale" à plus haute hydratation [29, 45], voire dès RH=5% ($\lambda = 2$), d'après Choi *et al* [2, 47].

Ces mécanismes sont des modèles qui permettent d'interpréter les courbes de coefficients de diffusion macroscopiques (conductivité, RMN) mais ils sont insuffisants pour comprendre la conduction protonique à un niveau plus fondamental. Il est alors nécessaire d'aller regarder le comportement de l'eau à l'échelle moléculaire.

Peu d'études ont été menées à cette échelle. En dynamique de l'eau, deux types de diffusion ont été proposés pour modéliser des spectres QENS [48] :

- Une diffusion confinée à quelques molécules d'eau (2 à 4 Å). Le coefficient de diffusion semble présenter deux régimes autour d'une valeur $\lambda = 6$, et atteint un plateau vers $\lambda = 10$, dont la valeur est proche de la diffusion de l'eau libre.
- Une diffusion à longue distance, présente dès les basses hydratations ($\lambda = 3$), et qui augmente rapidement jusqu'à $\lambda = 6$ puis plus modérément à haute hydratation.

Les interactions moléculaires entre l'eau, les ions SO_3^- et les ions H_3O^+ ont très peu été étudiées. La technique expérimentale la plus pertinente à cette échelle est la spectrométrie infrarouge.

De nombreux auteurs se sont penchés sur les spectres IR de membranes Nafion hydratées [54, 36, 55, 41, 56, 35, 57, 39, 40]. Ils ont en particulier mis en évidence la dissociation des groupes sulfoniques en ions sulfonates dès le début de l'hydratation. Cependant ils n'ont pas étudié les spectres de manière quantitative. Quelques résultats sur la force de la liaison H ont été proposés [7, 37] mais ces données sont moyennées et les auteurs ne rentrent pas dans le détail des différentes liaisons H qui peuvent apparaître dans la membrane.

Nous étudions l'hydratation de la membrane Nafion en termes d'interactions eau-polymère. Pour cela, nous utilisons la *spectrométrie infrarouge*, pour sa sensibilité à la liaison H et donc aux interactions qui s'établissent entre les molécules d'eau et les groupes constitutifs du polymère.

Nous analysons nos spectres, mesurés sur une gamme d'hydratation de 0% à 100%, à l'aide du protocole développé par Yves Maréchal [58]. Ce protocole nous permet de décrire précisément les mécanismes d'hydratation, de quantifier le nombre de molécules d'eau pour chaque mécanisme et le nombre de liaisons H qui se créent entre l'eau et groupes constitutifs du Nafion.

1.4.2 Gestion de l'eau à basse hydratation : membrane hybride

La température de fonctionnement d'une PAC est comprise entre 50°C et 90°C. Cette température est issue d'un compromis. A haute température ($T > 100^\circ\text{C}$), la membrane est plus tolérante au CO de l'air et la cinétique de réduction de O_2 augmente. En revanche, à de telles températures, deux limites apparaissent : L'eau contenue dans la membrane s'évapore et la conductivité chute. De plus, le Nafion se retrouve à une température proche de sa transition vitreuse ($T_g \simeq 110^\circ\text{C}$ [59]) ce qui diminue sa stabilité et sa durée de vie.

De nombreuses recherches portent sur la création de membranes qui fonctionneraient à plus hautes températures. Un des axes de recherche envisagé est d'ajouter des particules dans la membrane Nafion afin d'augmenter à la fois sa tenue mécanique et sa prise en eau à basse hydratation.

Plusieurs auteurs [60, 59, 61, 62] ont proposé d'incorporer au sein de la membrane organique un composé inorganique hygroscopique : le phosphate de zirconium $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ (ZrP).

Le phosphate de zirconium sous sa forme cristallisée α (α -ZrP), outre ses propriétés hygroscopiques, présente l'avantage d'être conducteur protonique [60, 59, 63]. A température ambiante, lorsqu'il est humidifié, le α -ZrP possède une conductivité d'environ $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Ce composé est donc un très bon candidat dans la composition d'une membrane hybride. De plus, il est simple à synthétiser dans la membrane [64] et ses données cristallographiques sont bien connues [65].

Les *membranes hybrides Nafion-ZrP* ainsi créées ont été comparées aux membranes Nafion sans ZrP en terme de prise en eau, de conductivité et de performances en PAC [60, 59, 61, 62]. Cependant les conclusions diffèrent suivant les publications. Ces divergences semblent provenir du composé " α -ZrP". Ce composé est rarement caractérisé de manière propre. Il est probable qu'il ne soit pas toujours sous sa forme cristallisée α .

Aucune comparaison des membranes avec et sans ZrP n'a été réalisée à un niveau plus fondamental. Or la comparaison des membranes à l'échelle moléculaire est un outil essentiel pour comprendre les différences de sorption et de conductivité entre les membranes.

Nous travaillons sur la membrane Nafion-ZrP, tout d'abord en caractérisant proprement le composé ZrP à l'intérieur de la membrane par diffractions de rayons X et RMN du solide ^{31}P .

Nous nous intéressons ensuite à l'hydratation d'une telle membrane, étudiée par spectrométrie IR avec le même protocole que celui utilisé dans le cas de la membrane Nafion.

Nous comparons les résultats obtenus avec ceux déterminés pour le Nafion.

1.4.3 Structure du PTFE étudiée par dynamique moléculaire

Nous avons étudié les interactions entre l'eau et les groupes constitutifs du Nafion à l'échelle moléculaire par spectrométrie IR. Cette échelle de mesure est parfaitement adaptée aux calculs de dynamique moléculaire. Nous nous sommes ainsi naturellement intéressés à la simulation de l'hydratation du Nafion à l'aide de cette technique.

La structure du Nafion a été très étudiée par dynamique moléculaire [19, 20, 23, 24, 25, 27, 26]. Les modèles proposés décrivent les interactions intra et intermoléculaires avec plus ou moins d'approximations afin de réduire les temps de calcul et d'augmenter les tailles de boîte de simulation. Nous avons pu constater la force des modèles pseudo-particules qui permettent d'avoir des tailles caractéristiques comparables à celles du Nafion. En revanche, les résultats de simulation sont trop éloignés pour valider les modèles.

La dynamique de l'eau et du proton dans le Nafion a également fait l'objet de simulation de dynamique moléculaire, notamment en introduisant le modèle EVB qui simule le mécanisme de Grotthuss pour la diffusion du proton [27]. Les coefficients de diffusion déterminés sont comparables aux valeurs expérimentales.

L'ensemble des travaux précédents est critiquable du point de vue des champs de forces utilisés. En effet les paramètres sont issus de champs de forces génériques, qui ne sont pas optimisés pour le polymère Nafion.

Nous avons choisi une démarche longue mais plus rigoureuse, qui consiste à développer un champ de forces propre au polymère Nafion.

Cette démarche a été développée par Neyertz et Brown [51]. Le polymère complexe est découpé en plusieurs molécules plus simples. Les paramètres sont alors optimisés pour chacune de ces molécules, puis pour le polymère complexe.

Le Nafion peut être caractérisé par les 3 molécules suivantes :

- Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) décrit le squelette du Nafion,
- Le perfluoropolyéther (PFPE) est équivalent au "corps" de la chaîne pendante,
- L'acide triflique permet d'obtenir les champs de forces des atomes du groupe sulfonique à l'extrémité de la chaîne pendante.

Nous présentons les travaux de dynamique moléculaire réalisés sur le polymère PTFE. Le champ de forces optimisé est testé sur la phase cristalline et la phase amorphe du PTFE. Nous décrivons ensuite les applications de ce champ de forces dans le cadre de la modélisation du Nafion

Chapitre 2

Mécanismes d'hydratation du Nafion à l'échelle moléculaire

Étude par spectrométrie infrarouge

Pour optimiser le fonctionnement de la pile à combustible, il est nécessaire d'hydrater la membrane Nafion jusqu'à une prise en eau telle que $\lambda \geq 6$ molécules d'eau par groupes sulfonés. La courbe de conductivité atteint alors un plateau pour lequel la conductivité σ vaut $5.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ [30].

Nous nous sommes intéressés aux interactions de l'eau avec les groupes constitutifs du Nafion lors de l'hydratation. Une technique très puissante pour étudier de telles interactions est la spectrométrie infrarouge (IR) grâce à sa sensibilité à la liaison hydrogène (liaison H).

Dans une première partie, nous définissons quelques termes de spectrométrie IR. Nous présentons ensuite l'étude de l'hydratation du Nafion par spectrométrie IR traitée dans la littérature. Les bandes du spectre du Nafion sont bien attribuées. Néanmoins nous constatons que certaines attributions sont encore sujettes à polémiques. De plus, les analyses sont toutes qualitatives, et proposent des résultats parfois contradictoires.

Nous avons enregistré un ensemble de spectres infrarouges du Nafion pour un taux d'hydratation (RH) variant de 0% à 100% et avons développé un protocole d'étude quantitatif de ces spectres. Une telle analyse nous a non seulement permis de répondre à certaines questions soulevées par la littérature mais nous a surtout amené à proposer un modèle précis d'hydratation.

Enfin nous comparons notre modèle d'hydratation du Nafion à l'échelle moléculaire à des grandeurs telles la sorption, la conductivité ou les grandeurs de diffusion de l'eau et du proton, issues de la littérature.

Sommaire

2.1	Notions de spectrométrie infrarouge (IR)	37
2.1.1	Les différents types de vibrations d'une molécule	37
2.1.2	Le spectre d'absorption	37
2.2	État de l'art : spectrométrie infrarouge de la membrane Nafion	40
2.2.1	Bandes caractéristiques du squelette CF_2	40
2.2.2	Bandes caractéristiques de la chaîne pendante : CS, CF, COC	42
2.2.3	Bandes caractéristiques de la chaîne pendante : SO_3H et SO_3^-	42
2.2.4	Bandes caractéristiques de l'eau dans le Nafion	44
2.2.5	Bandes caractéristiques de l'ion hydronium H_3O^+	46
2.2.6	Analyses infrarouges de l'hydratation du Nafion dans la littérature	49
2.2.7	Conclusion : Hydratation du Nafion et spectrométrie IR	51
2.3	Méthode d'analyse quantitative des spectres infrarouges	52
2.3.1	Principes de la méthode	52
2.3.2	Spectres de base	53
2.3.3	Analyse quantitative des spectres de base	53
2.3.4	Illustration de la méthode à l'aide de quelques exemples	56
2.3.5	Conclusion : Interactions moléculaires étudiées par spectrométrie IR	57
2.4	Étude des interactions moléculaires eau-polymère dans la membrane Nafion	58
2.4.1	Dispositif expérimental	58
2.4.2	Échantillon : Membrane Nafion reconstituée	59
2.4.3	Spectrométrie infrarouge sur la membrane reconstituée	62
2.4.4	Attribution des bandes d'absorption	64
2.4.5	Évolution des spectres, description des spectres "inter seuils"	77
2.4.6	Obtention des spectres de base	80
2.4.7	Mécanismes d'hydratation liés aux spectres de base	83
2.4.8	Analyse quantitative des spectres de base	88
2.4.9	Conclusion : Scénario d'hydratation du Nafion par 5 mécanismes successifs	93
2.5	Discussion : 5 Mécanismes d'hydratation dans le Nafion	94
2.5.1	Comparaison avec les études précédentes de spectrométrie IR	94
2.5.2	Interprétation des résultats de sorption, de diffusion et de conductivité à l'aide des mécanismes d'hydratation	95
2.5.3	Conclusion : Mécanismes d'hydratation et propriétés de l'eau dans le Nafion	98

2.1 Notions de spectrométrie infrarouge (IR)

Nous avons rappelé en annexe A (p.183) les grands principes théoriques de l'absorption du rayonnement infrarouge par une molécule.

2.1.1 Les différents types de vibrations d'une molécule

Il existe plusieurs types de vibrations qui absorbent le rayonnement IR à différentes fréquences. Nous avons représenté plusieurs possibilités de vibrations sur un exemple précis : le groupe CF_2 sur une chaîne $(\text{CF}_2)_n$: figure 2.1.

- La vibration d'élongation ou vibration "stretching" correspond à la variation de la longueur de la liaison C-F. Dans le cas où un atome est lié à deux atomes identiques, la vibration d'élongation peut être symétrique ou antisymétrique selon que les deux vibrations maintiennent ou non la symétrie de la molécule à l'équilibre.
- La vibration de déformation ou vibration "bending" est la vibration de l'angle formé par deux liaisons covalentes issues d'un même atome : F-C-F par exemple. L'angle se déforme dans le plan formé par les atomes CFF dans leur position initiale. Ce plan est représenté en traits pointillés sur la figure.
- La vibration rocking est la vibration des deux atomes F liés à l'atome C autour d'un axe de rotation perpendiculaire au plan CFF et passant par C. L'angle F-C-F garde une valeur constante.
- La vibration wagging est la vibration des deux atomes F liés à C autour d'un axe de rotation perpendiculaire au plan CCC et passant par C. L'angle F-C-F garde une valeur constante.
- La vibration twisting est la vibration des deux atomes F liés à C autour de la bissectrice de l'angle F-C-F.

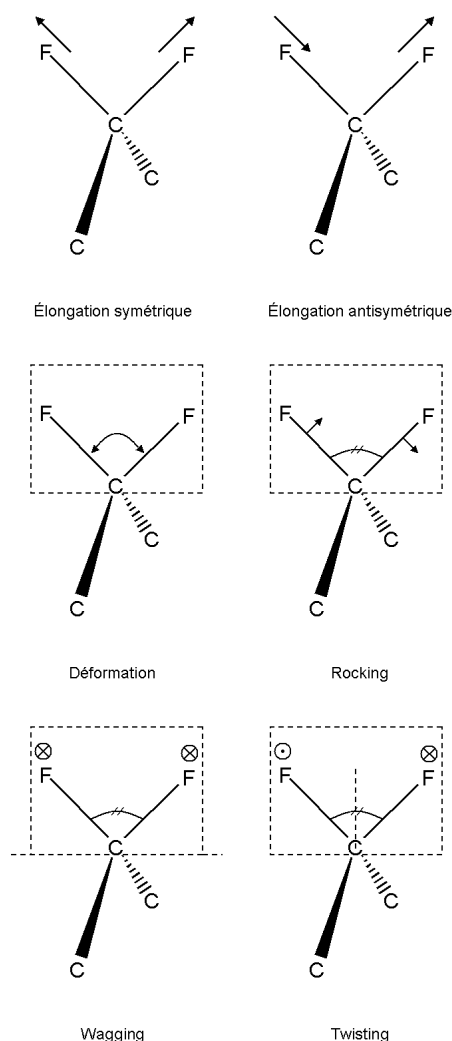


FIG. 2.1 – Vibrations d'élongation (stretching) symétrique et antisymétrique, de déformation (bending), rocking, wagging et twisting

2.1.2 Le spectre d'absorption

Définition du spectre d'absorption

Lors d'une expérience de spectrométrie infrarouge, un faisceau IR incident d'intensité $I_i(\nu)$ et de fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ est envoyé sur l'échantillon. L'échantillon absorbe une partie du faisceau du fait des interactions entre les molécules et le rayonnement. Un détecteur récupère l'intensité transmise $I_t(\nu)$, qui, comparée à l'intensité incidente permet de connaître l'absorbance de l'échantillon.

L'absorbance est définie par la formule :

$$A(\nu) = -\log \left(\frac{I_t(\nu)}{I_i(\nu)} \right) \quad (2.1)$$

Le spectre obtenu est appelé *spectre d'absorption* (ou de transmission $T(\nu) = \frac{I_t(\nu)}{I_i(\nu)}$).

Notons que, dans tout le chapitre, les vibrations sont reportées en nombre d'ondes $\tilde{\nu}$, qui est défini par $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$ avec : ν fréquence en Hz et c vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3.10^8 m.s^{-1}$.

La région du spectre infrarouge en fréquence s'étend de 10^{12} à 4.10^{14} Hz mais la majorité des vibrations tombe dans un domaine $[1.2 \cdot 10^{13}, 1.2 \cdot 10^{14}]$ Hz, soit $[400, 4000] \text{ cm}^{-1}$ en nombre d'ondes.

Interprétation d'un spectre d'absorption

Les fréquences propres d'une molécule sont dues à ses groupes constitutifs. Ainsi l'analyse d'un spectre d'absorption permet de déterminer les liaisons et les groupements présents dans l'échantillon.

Quantitativement, un spectre IR permet de connaître la concentration des groupes constitutifs de l'échantillon d'après la loi de Beer-Lambert :

		Avec :	
$A = \epsilon \cdot C \cdot l$ (2.2)	ϵ	Coefficient d'extinction molaire	en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$
	l	Longueur du trajet optique dans l'échantillon	en cm
	C	Concentration molaire	en $mol.L^{-1}$

Une fois qu'une bande d'absorption a été attribuée à une molécule, il est possible de mesurer l'absorbance de cette bande. Cette mesure donne accès à la quantité de molécules associées dans l'échantillon. Le coefficient d'extinction molaire est la plupart du temps mal connu. Nous travaillons donc majoritairement par différences de spectres pour comparer la quantité de molécules entre deux échantillons ou lors de l'évolution d'un échantillon sous certaines conditions expérimentales.

Harmoniques de vibrations et résonance de Fermi

Il peut apparaître dans le spectre d'absorption des bandes qui ne correspondent pas à des fréquences propres de la molécule soumise au rayonnement IR. Ces bandes sont la plupart du temps dues à des *harmoniques de fréquences propres*. Les harmoniques sont les fréquences propres multipliées par un nombre entier. Ainsi la première harmonique vaut deux fois la fréquence propre : $\nu_{harmonique1} = 2 \cdot \nu_{propre}$. Cependant leur intensité est de l'ordre de 10^{-3} relativement à celle de la fréquence propre, ce qui les rend la plupart du temps invisibles sur le spectre d'absorption.

En revanche, si l'harmonique d'une vibration est proche de la fréquence propre d'une autre vibration, la bande située à la fréquence propre peut se scinder en deux bandes de part et d'autre de la valeur attendue. Cet effet, connu sous le nom de *résonance de Fermi*, se traduit par l'apparition de deux bandes très proches ($\leq 10 \text{ cm}^{-1}$) alors qu'une unique bande est attendue.

Cet effet est dû à un couplage anharmonique entre deux types de vibrations. L'approximation harmonique utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger n'est plus pertinente, il est nécessaire d'ajouter les termes d'ordre 3 dans le développement limité du potentiel (annexe A : Principes de la spectrométrie IR, p.183).

La figure 2.2 présente l'exemple de la résonance de Fermi dans le cas d'un groupe de type C-O-H. La première harmonique de la vibration de déformation C-O-H a une fréquence égale à la fréquence propre de la vibration d'élongation O-H.

La liaison Hydrogène (liaison H)

La liaison H est définie par l'attraction entre un atome qui porte un doublet électronique non liant et un atome d'hydrogène, lui même lié à un autre atome électronégatif d'une autre molécule (*liaison H intermoléculaire*). La liaison H est dite *intramoléculaire* lorsque l'atome qui établit la liaison H et

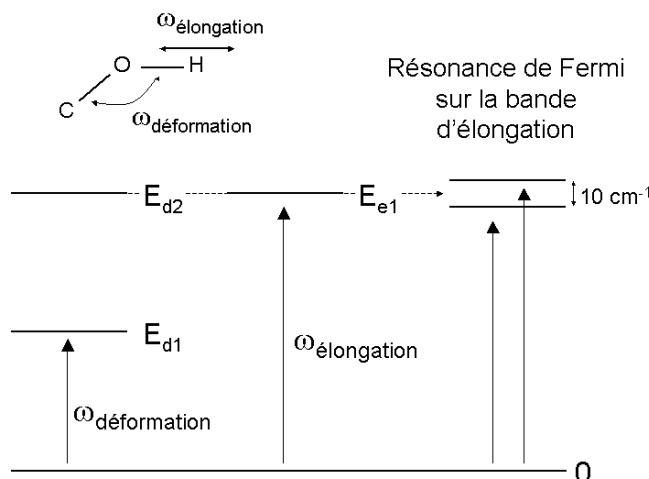


FIG. 2.2 – Résonance de Fermi sur le groupe C-O-H entre la première harmonique de déformation COH et la fréquence propre d'élongation OH, d'après Maréchal [66]

l'atome d'hydrogène font partie de deux groupes situés sur la même molécule.

Prenons un groupe alcool R-OH, qui peut créer une liaison H avec une molécule d'eau. Nous avons représenté sur la figure 2.3 les différents effets de la liaison H sur la bande d'élongation de la liaison O-H [67, 66] :

- La probabilité de transition dépend de la variation du moment dipolaire. La liaison H influe sur le moment dipolaire puisqu'elle modifie les charges partielles du groupe sur lequel elle se crée. L'absorbance augmente alors fortement après création de la liaison H (environ un ordre de grandeur).
- La fréquence de vibration dépend de la masse des atomes et de la dérivée seconde du potentiel $V(r)$ de liaison entre les deux atomes (annexe A : Principe de la spectrométrie IR, p.183). La liaison H modifie la forme du potentiel $V(r)$, ce qui a pour conséquence le décalage de la fréquence de vibration (100 à 200 cm^{-1}).
- La liaison H crée une anharmonicité entre la vibration O-H et la vibration O-H...H. Cette vibration anharmonique élargit fortement le domaine d'absorption de la vibration d'élongation, d'où un élargissement de la bande de vibration.

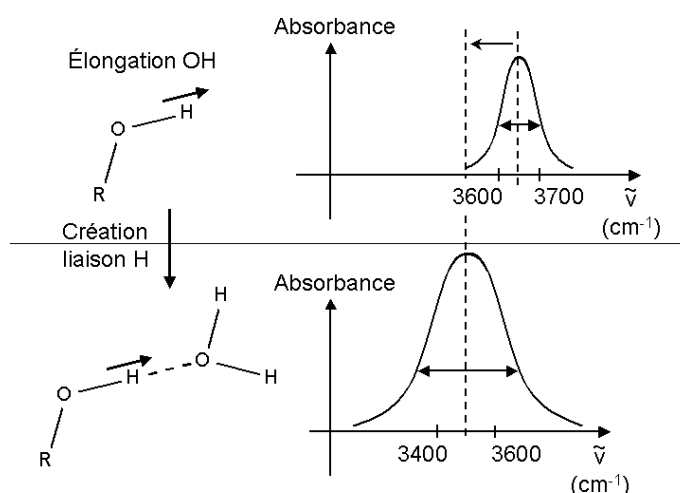


FIG. 2.3 – Effets de la liaison H sur la vibration d'élongation O-H du groupe R-OH

L'augmentation de l'intensité intégrée est particulièrement forte pour la vibration d'élongation O-H. Il est donc difficile de travailler quantitativement sur la bande de vibration associée puisque l'absorbance dépend à la fois du nombre de liaisons O-H et de la proportion de liaisons H issues des groupes R-O-H. En particulier, nous ne pouvons donc pas faire de mesures quantitatives sur la bande d'élongation de la molécule H_2O .

2.2 État de l'art : spectrométrie infrarouge de la membrane Nafion

Le spectre d'absorption du Nafion possède de nombreuses bandes d'absorption (figure 2.4, d'après Ludvingsson *et al* [38]). Nous les regroupons en différents ensembles liés aux groupes constitutifs du Nafion :

- Toutes les bandes de vibrations du squelette CF_2 apparaissent de 400 à 1400 cm^{-1} ;
- Les bandes de vibrations du groupe SO_3H sont situées vers 920, 1200-1300 et 1420 cm^{-1} tandis que celles du groupe SO_3^- sont visibles à 1060 cm^{-1} mais aussi 1200-1300 cm^{-1} ;
- Les bandes de vibrations de la molécule H_2O et de l'ion H_3O^+ sont difficiles à distinguer, une bande large 2500-4000 cm^{-1} est attribuée aux deux espèces et deux bandes à 1620 cm^{-1} et 1715 cm^{-1} sont associées respectivement à H_2O et H_3O^+ . Enfin, une bande large 200-800 cm^{-1} est attribuée à la libration de la molécule H_2O .

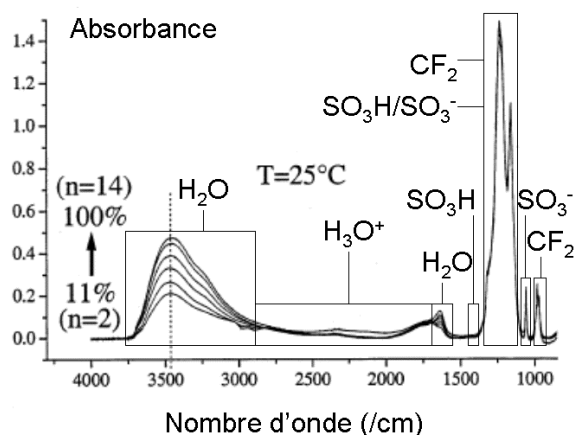


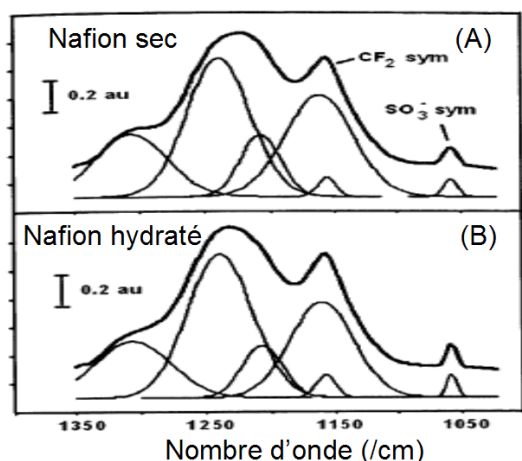
FIG. 2.4 – Spectre d'absorption IR du Nafion et attribution des bandes principales, d'après Ludvingsson *et al* [38]

Il existe une littérature très abondante traitant de l'étude de l'hydratation du Nafion par spectrométrie infrarouge. Nous allons résumer tout d'abord les attributions proposées par les différents auteurs. Pour cela nous classons ces attributions dans les trois groupes présentés auparavant : le squelette CF_2 , la chaîne pendante (groupes COC et $\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$) et les molécules d'eau et l'ion H_3O^+ .

Nous discutons ensuite l'évolution des spectres du Nafion avec l'hydratation et détaillons les principaux résultats issus de la littérature.

2.2.1 Bandes caractéristiques du squelette CF_2

Ces bandes sont situées dans la première partie du domaine infrarouge : $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$.



Korzeniewski *et al* [40] ont étudié la bande intense située sur le domaine $[1050\text{--}1350]\text{ cm}^{-1}$. Ils ont ainsi déterminé un ensemble de 6 gaussiennes pour modéliser le spectre infrarouge du Nafion-H sur ce domaine, dans l'état sec et l'état 100% hydraté (figure 2.5).

FIG. 2.5 – Spectres du Nafion-H sec (A) et hydraté (B) sur le domaine $[1050\text{--}1350]\text{ cm}^{-1}$. Modélisation du spectre par 6 gaussiennes, d'après Korzeniewski *et al* [40]

Les bandes centrées à 1160 cm^{-1} et à 1220 cm^{-1} sont associées respectivement à la vibration d'élongation symétrique et antisymétrique CF_2 . Ce résultat est tout à fait en accord avec la majorité des auteurs [68, 37, 57, 36, 55, 69, 41]. Les autres bandes sont attribuées au groupe sulfonate SO_3^- .

D'autres bandes ont été attribuées au squelette, notamment par Gruger *et al* [57] qui ont réalisé une comparaison très instructive entre le spectre infrarouge du Nafion et celui du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ils ont ainsi caractérisé la vibration de déformation FCF à 511 cm^{-1} , twisting CF_2 à 557 cm^{-1} , wagging CF_2 à 626 et 641 cm^{-1} , la vibration d'élongation symétrique CF à 719 et 780 cm^{-1} , la vibration d'élongation antisymétrique CF sur une bande 1140 à 1240 cm^{-1} et une vibration d'élongation CC vers 1300 cm^{-1} . Laporta *et al* ou Ostrowska *et al* [36, 37] ont aussi noté une vibration de rocking CF_2 à 530 cm^{-1} .

Le double pic $970\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ a été attribué par Nandan *et al* [55] à la vibration d'élongation de la liaison CF du groupe terminal CF_3 . Selon de nombreux autres auteurs [69, 37, 57, 70], ce pic est dû à l'élongation symétrique COC.

Ostrowska *et al* et Xie *et al* ont associé la bande à 2350 cm^{-1} à la première harmonique de la vibration d'élongation CF de CF_2 [36, 56]. De telles harmoniques ont une intensité insuffisante pour être observées. Elles apparaissent si elles rentrent en résonance de Fermi avec des vibrations fondamentales d'autres groupes, or aucun des deux auteurs ne cite un groupe constitutif du Nafion qui vibrerait à un telle fréquence. L'hypothèse proposée n'est donc pas prouvée et semble incorrecte.

Les vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique CF sont situées à 1160 et 1220 cm^{-1} . La vibration wagging est également bien définie à 630 cm^{-1} . En revanche, les valeurs des vibrations de déformation FCF, rocking et twisting sont rarement précisées. Elles semblent se situer toutes les trois à des nombres d'ondes très faibles ($\leq 560\text{ cm}^{-1}$), ce qui explique que peu de publications en fassent état. Les bandes associées au squelette perfluoré du Nafion sont recensées dans le tableau 2.6.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Vibration associée	Référence
511	Déformation CF_2	[35, 70]
	Twisting CF_2	[71]
530	Rocking CF_2	[37, 57]
555	Twisting CF_2	[35, 70]
	Déformation antisymétrique FCF	[37, 71, 57]
630	Déformation FCF	[37]
625/640	Wagging CF_2	[72, 55, 35, 71, 57, 70]
	double pic dû aux inversions d'hélice	[72, 55]
720	Élongation symétrique CF	[57, 70]
	Déformation FCF	[37]
780	Élongation symétrique CF	[37, 57, 70]
970-980	Élongation CF du groupe terminal CF_3	[55, 35]
1150	Élongation antisymétrique CF	[70]
1160	Élongation symétrique CF	[55, 41, 37, 71, 68, 40]
1205	Élongation antisymétrique CF	[69, 55, 70]
1220	Élongation antisymétrique CF	[37, 71, 68, 70, 40]
1240	Élongation antisymétrique CF	[70]
1300	Élongation CC	[70]

FIG. 2.6 – Attribution des bandes d'absorption IR associées au squelette CF_2 du Nafion d'après la littérature

2.2.2 Bandes caractéristiques de la chaîne pendante : CS, CF, COC

Peu d'auteurs ont mis en évidence les groupes CS et CF. La vibration d'élongation de la liaison CS se trouve à 635 cm^{-1} d'après Laporta *et al* [37], 775 cm^{-1} d'après Ostrowska *et al* [36] et 805 cm^{-1} d'après Gruger *et al* [57].

La vibration d'élongation CF de la chaîne pendante est située vers 980 cm^{-1} [56, 37, 70].

Les bandes situées vers 970 cm^{-1} et 980 cm^{-1} ont été attribuées à la vibration d'élongation symétrique COC [36, 37, 71, 35, 57, 70]. La perturbation de l'oxygène éther par une liaison H a été mise en évidence par Blanchard *et al* [35] qui ont observé un déplacement de cette bande de vibration. Cependant de nombreux auteurs ne tranchent pas pour savoir si ces vibrations sont dues à la liaison CO ou la liaison CF [57, 73, 40].

Buzzoni *et al* [4] et Blanchard *et al* [35] ont également décrit une élongation antisymétrique COC vers $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. En revanche, son intensité est négligeable par rapport à l'intensité des vibrations d'élongation CF du squelette.

La valeur de vibration de la liaison C-S n'est pas déterminée précisément. Il est difficile de distinguer la vibration des liaisons C-F de la chaîne pendante par rapport aux liaisons C-F du squelette. Seule la bande d'élongation symétrique C-O-C est bien définie vers 980 cm^{-1} mais cette bande est parfois aussi attribuée à la liaison C-F.

2.2.3 Bandes caractéristiques de la chaîne pendante : SO_3H et SO_3^-

Les bandes SO_3H ont été mises en évidence par la comparaison du spectre sec du Nafion sous forme Na et du Nafion sous forme H [36, 39]. Vers 920 cm^{-1} se trouve la vibration d'élongation S-O de SO_3H [36, 41, 37, 38, 35, 39]. La vibration d'élongation antisymétrique S=O vaut 1420 cm^{-1} [36, 41, 38, 35]. Certains auteurs ont aussi situé l'élongation symétrique S=O vers 1200 cm^{-1} [36, 35]. Le domaine $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ est dominé par les vibrations d'élongation CF du squelette ce qui complique l'interprétation des vibrations dans cette région du spectre.

La bande à 1060 cm^{-1} est caractéristique du groupe SO_3^- . D'après une très large majorité d'auteurs, cette bande correspond à la vibration d'élongation symétrique S-O [54, 36, 55, 41, 56, 37, 38, 35, 57, 39, 68, 70, 40].

Cette valeur, déterminée à température ambiante et 100% d'hydratation, est invariante avec le séchage d'après Gruger *et al* [57] et Nandan *et al* [55]. De nombreux autres auteurs ont en revanche noté un déplacement d'environ 10 cm^{-1} vers les grands nombres d'ondes avec le séchage [54, 56, 38, 39, 40].

La vibration d'élongation antisymétrique S-O est attribuée à un nombre d'ondes compris entre 1130 et 1320 cm^{-1} selon les auteurs [41, 37, 38, 35, 57, 40]. Ce large domaine s'explique par la bande intense due à la vibration d'élongation CF de CF_2 qui recouvre la vibration S-O. D'après Buzzoni *et al* [41] et Laporta *et al* [37], des interactions du type liaisons H, entraînent la dégénérescence de cette bande en deux nouvelles bandes à 1300 cm^{-1} et 1315 cm^{-1} .

Enfin la vibration de déformation symétrique OSO est située vers $510\text{--}530\text{ cm}^{-1}$, antisymétrique vers 655 cm^{-1} [36, 37].

Nous constatons que les auteurs ne font pas la distinction entre la vibration S-O⁻ et la vibration S=O. Ils semblent considérer que les trois liaisons S-O du groupe SO_3^- sont équivalentes. Cela est vrai en solution dans l'eau liquide, car toutes les liaisons S-O sont soumises au même environnement. Mais ce n'est plus le cas dans le Nafion, en particulier à basse hydratation, où le groupe SO_3^- est entouré de quelques molécules d'eau seulement, préférentiellement placées autour de la liaison S-O⁻, très polarisée.

Les bandes caractéristiques du groupe SO_3H sont situées vers 920 et 1420 cm^{-1} (respectivement attribuées à l'élongation S-O et l'élongation antisymétrique S=O).

Une bande à 1070 cm^{-1} , qui se décale vers 1060 cm^{-1} avec l'hydratation, est attribuée à l'élongation symétrique S-O du groupe SO_3^- , dans le cas où toutes les liaisons S-O sont équivalentes. Or ce n'est pas le cas dans la membrane et il nous faudra distinguer si cette vibration est celle de la liaison S-O⁻ ou celle des liaisons S=O.

Les autres bandes se trouvent dans le domaine d'absorption des vibrations CF et sont difficiles à situer précisément. Le tableau 2.7 regroupe les bandes du spectre associées aux différents groupes de la chaîne pendante.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Vibration associée	Référence
510-530	Déformation symétrique OSO de SO_3^-	[36, 37]
635	Élongation CS	[37]
655	Déformation antisymétrique OSO de SO_3^-	[36, 37]
775	Élongation CS	[36]
805	Élongation CS	[57]
920	Élongation S-O de SO_3H	[36, 41, 37, 35, 38, 39]
970/980	Élongation symétrique COC	[36, 37, 35, 71, 57, 70]
	Perturbation par liaisons H avec H_2O	[36, 41, 35]
980	Élongation CF de la chaîne pendante	[56, 37, 70]
1000-1200	Élongation antisymétrique COC	[41, 35]
1060	Élongation symétrique SO de SO_3^-	[54, 36, 55, 41, 56, 37], [38, 35, 57, 39, 68, 70, 40]
	Décalage vers les grands nombres d'ondes avec le séchage	[54, 56, 38, 39, 40]
1130,1200	Élongation antisymétrique SO de SO_3^-	[57]
1200	Élongation symétrique S=O de SO_3H	[36, 35]
1300/1315	Élongation antisymétrique SO de SO_3^-	[41, 37, 38, 40]
	Séparation de la bande du aux perturbations externes	[41, 37]
1420	Élongation antisymétrique S=O de SO_3H	[36, 41, 38, 35]
2850	Harmonique de l'élongation antisymétrique S=O de SO_3H	[36]
3000-3080	Élongation O-H de SO_3H lié à un O de SO_3H , H_2O ou COC	[36]

FIG. 2.7 – Attribution des bandes d'absorption IR associées à la chaîne pendante du Nafion d'après la littérature

2.2.4 Bandes caractéristiques de l'eau dans le Nafion

Les trois bandes caractéristiques de l'eau liquide

L'eau liquide, nommée aussi eau à l'état "bulk", est définie par une molécule H_2O entourée uniquement de nombreuses molécules H_2O . Elle présente un spectre IR de trois bandes :

- La bande de libration (ou rotation empêchée "hindered rotation") de l'eau s'étend de 200 à 800 cm^{-1} . Cette bande est due à la rotation des molécules d'eau. Cette rotation fait varier le moment dipolaire permanent de H_2O ce qui crée une bande d'absorption sur le spectre IR. Cette bande existe aussi pour d'autres molécules mais, du fait de leur moment d'inertie plus élevé, leur vibration de libration se situe vers 50 cm^{-1} , en dehors du domaine d'étude de notre spectromètre IR.
- La bande de déformation HOH de l'eau est située vers 1630 cm^{-1} .
- Enfin la bande d'élongation de l'eau recouvre le domaine 2500-3800 cm^{-1} . Cette bande varie fortement lors de l'hydratation du Nafion. Les auteurs distinguent alors différents *types d'eau* dont la part varie avec l'hydratation.

Étude de la bande d'élongation OH, caractérisation des différents types d'eau

Laporta *et al* [37] ont noté qu'il était possible de décomposer la bande d'élongation en trois bandes centrées autour de 3600, 3404 et 3250 cm^{-1} . Selon eux, une bande serait alors associée à la liaison OH sans liaison H (3600 cm^{-1}), l'autre à la liaison OH avec une liaison H (3404 cm^{-1}), la bande à 3250 cm^{-1} étant l'harmonique de la vibration de déformation de H_2O .

Falk [7] est le premier à introduire ce concept pour l'analyse des spectres infrarouges du Nafion hydraté. Il a soumis la membrane Nafion-Na à différentes solutions : HDO , D_2O , H_2O . En analysant le spectre infrarouge issu d'une membrane à haute teneur en HDO , Falk a distingué deux pics sur le domaine 2500-4000 cm^{-1} donc deux environnements. La liaison OH de HDO est soit liée à un fluor du squelette perfluoré : $\text{OH}\cdots\text{FCF}$ (type A, bande centrée à 3660 cm^{-1}), soit liée par liaison H à un oxygène (de HDO ou SO_3^-) : $\text{OH}\cdots\text{O}$ (type B, bande centrée à 3520 cm^{-1}).

Pour une membrane hydratée par H_2O , Falk a distingué quatre bandes vers 3715, 3670, 3525 et 3250 cm^{-1} . La dernière bande est associée à l'harmonique de la vibration de déformation HOH de l'eau, qui crée une résonance de Fermi avec l'élongation de la liaison OH. Les trois autres bandes sont associées aux trois types d'eau : $\text{CF}\cdots\text{HOH}\cdots\text{FC}$ (type AA, intensité négligeable, sauf à faible teneur en eau), $\text{CF}\cdots\text{HOH}\cdots\text{O}$ (type AB, intensité faible) et $\text{O}\cdots\text{HOH}\cdots\text{O}$ (type BB, intensité maximale).

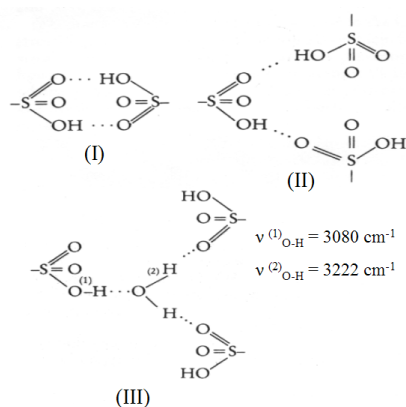
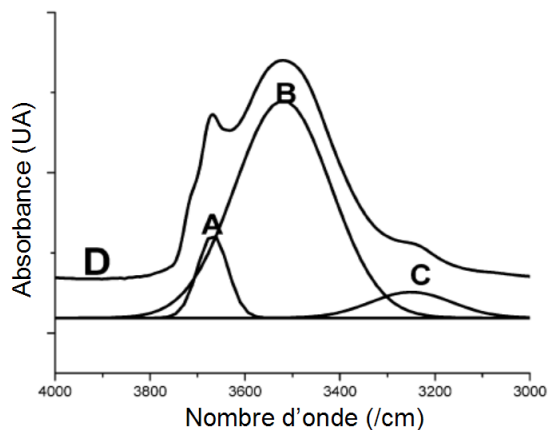


FIG. 2.8 – *Types de structure du groupe SO_3H et de la molécule H_2O dans le Nafion, d'après Ostrowska et Narebska [36]*

Ostrowska et Narebska [36] ont étudié le Nafion-H à faible teneur en eau. Sur le domaine 2500-4000 cm^{-1} , le spectre a été décomposé en 5 bandes. La bande à 2850 cm^{-1} est attribuée à l'harmonique de la vibration d'élongation antisymétrique $\text{S}=\text{O}$ et aux groupes H_5O_2^+ et H_9O_4^+ . A 3000 cm^{-1} apparaît l'élongation O-H de SO_3H engagé dans un dimère cyclique (figure 2.8-I et II). Si le groupe sulfonique est engagé avec une molécule d'eau ou un O éther de la chaîne pendante, la fréquence de vibration d'élongation devient égale à 3080 cm^{-1} (figure 2.8-III). La molécule d'eau engagée dans une telle liaison vibre à 3222 cm^{-1} . Enfin la bande à 3380 cm^{-1} décrit la vibration d'élongation O-H de l'eau à l'intérieur des "clusters" ioniques



La décomposition des liaisons OH en plusieurs types a aussi été utilisée par Xie *et al* [56] puis Wang *et al* [68]. Wang *et al* ont déterminé trois bandes (figure 2.9). La bande à 3250 cm^{-1} est l'harmonique de la vibration de déformation HOH, la bande à 3520 cm^{-1} est associée à la vibration d'élongation d'une eau "bulk" et la bande à 3680 cm^{-1} est associée à la vibration d'élongation d'une eau à l'interface avec le polymère.

FIG. 2.9 – Région d'élongation OH sur le spectre du Nafion-Na à faible teneur en eau : (A) eau à l'interface avec le polymère, (B) eau "bulk", (C) harmonique de déformation HOH, (D) bande totale, d'après Wang *et al* [68]

La présence d'eau est simple à mettre en évidence dans la membrane grâce à ses bandes de libration ($400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$), déformation (1630 cm^{-1}) et élongation ($2500\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$).

Cette bande d'élongation est très sensible aux liaisons H et très difficile à interpréter. Une grande majorité d'auteurs proposent de décomposer cette bande en différentes contributions, associées à différents types d'eau. Ils attribuent notamment une bande vers 3700 cm^{-1} à une molécule H_2O en interaction avec CF_2 et une bande vers 3500 cm^{-1} à une molécule H_2O de type "bulk" (figure 2.10). Ils notent tous la présence d'une bande à 3250 cm^{-1} , associée à l'harmonique de la vibration de déformation HOH de H_2O .

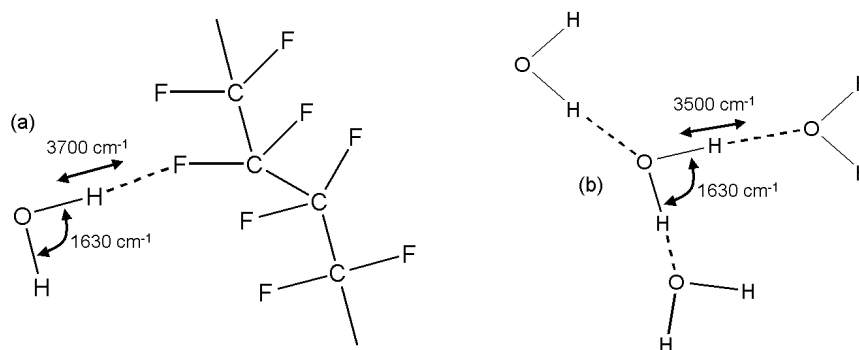


FIG. 2.10 – Valeurs des vibrations d'élongation OH et de déformation HOH de la molécule H_2O en fonction du type d'eau : (a)-eau en interaction avec le squelette CF_2 et (b)-eau "bulk", d'après [7, 37, 68]

Ces attributions sont très discutables car la vibration d'élongation O-H varie très rapidement avec la force de la liaison H. La décomposition de la bande d'élongation ne serait pas liée aux différents types de liaisons H mais plutôt à des anharmonicités sur la vibration d'élongation O-H, dues à la liaison H [66].

2.2.5 Bandes caractéristiques de l'ion hydronium H_3O^+

Étude de la molécule seule $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

La représentation usuelle de $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ est de considérer l'ion de Zundel H_5O_2^+ hydraté [74, 41, 75].

La molécule $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ est décrite par trois domaines selon la distance de la molécule H_2O à H^+ . Les molécules d'eau sont "internal" (i), "external" (e) ou "solvation" (s) (figure 2.11).

Selon le domaine dans lequel se trouve la molécule H_2O , la bande large d'élongation OH se décale. Dans le domaine (s), H_2O est de type "bulk", la bande est située vers $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. La fréquence de vibration chute fortement dès que H_2O est proche du proton : (e) : $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ puis (i) : $1500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$.

Ce modèle n'est qu'une approximation imparfaite des interactions entre le proton et les molécules d'eau. L'ion $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{OH}_2$ n'existe pas. Il représente en fait un équilibre chimique $\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+$. De plus, la représentation de $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ est proposée pour n très grand, ce qui est rarement le cas dans le Nafion.

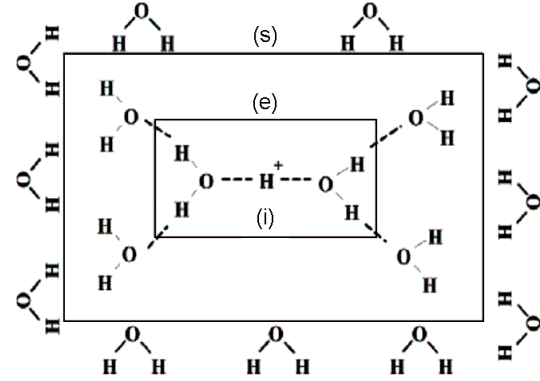


FIG. 2.11 – Description de l'eau autour du proton : (i) domaine "internal", (e) domaine "external", (s) domaine "solvation", d'après Buzzoni et al [41]

Récemment, cette description a été remise en question par l'équipe de Duncan et Johnson [76]. Cette équipe a réalisé une étude complète concernant l'évolution des vibrations du composé $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ isolé en gaz pour n variant de 2 à 11. Un spectromètre de masse a été couplé à un spectromètre infrarouge afin de mesurer les spectres du composé pour chaque valeur de n . Les spectres ont été comparés aux structures géométriques de chaque composé calculées par méthode gaussienne (figure 2.12).

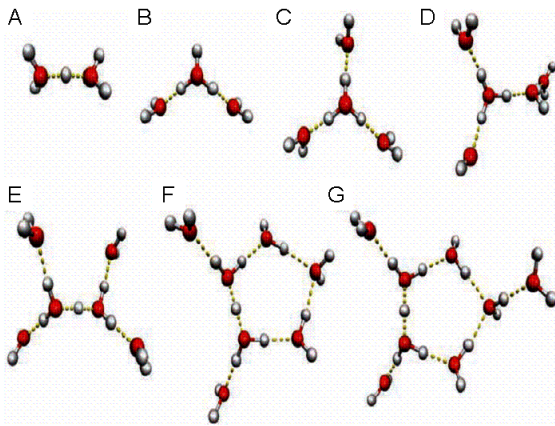


FIG. 2.12 – Géométries des molécules $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{2-8}$ optimisées par méthode gaussienne (niveau de théorie MP2/aug-cc-pVDZ), d'après Headrick et al [76]

Pour $n=2$ (A), le composé est de type ion Zundel H_5O_2^+ , caractérisé par une bande à 1085 cm^{-1} associée à l'oscillation du proton H^+ le long de l'axe $\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$ et par une bande à 1770 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation HOH des deux molécules H_2O autour du proton.

De $n=3$ à 5 (B à D), il se crée un ion H_3O^+ entouré de 2 puis 3 molécules d'eau. Le calcul amenant à cette géométrie est corroboré par le spectre infrarouge d'où disparaît la bande à 1085 cm^{-1} .

De $n=6$ à 8 (E à G), la géométrie est favorable pour la création d'un ion Zundel, comme le prouve la bande à 1085 cm^{-1} qui apparaît à nouveau sur le spectre infrarouge.

Les spectres infrarouges suivants ($n=9$ à 11) mettent en évidence une nouvelle évolution de la géométrie avec un ion Eigen H_9O_4^+ entouré de molécules d'eau. Cette progression est caractérisée par la disparition de la bande à 1085 cm^{-1} et l'apparition d'une bande large vers 2665 cm^{-1} .

Nous résumons les résultats de cette étude sur la figure 2.13, qui décrit les bandes caractéristiques des ions Zundel H_5O_2^+ et Eigen H_9O_4^+ . Notons que si ces ions sont hydratés, les bandes d'élongation OH de H_2O se décalent vers 3160 cm^{-1} .

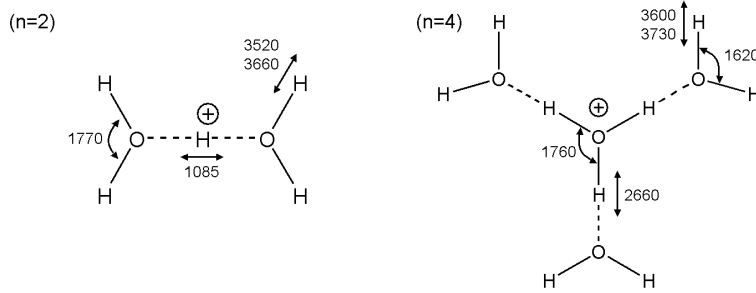


FIG. 2.13 – Vibrations des molécules $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ en gaz pour $n = 2$ (ion Zundel) et 4 (ion Eigen), d'après Headrick et al [76]

Contrairement à la représentation précédente, Headrick *et al* ont décrit des molécules $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ pour des petites valeurs de n , sous phase gazeuse. Ce n'est bien entendu pas la situation que nous allons rencontrer dans le Nafion. Néanmoins nous notons avec intérêt les changements de configuration en fonction de n .

Étude de la molécule $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ dans le Nafion

La plupart du temps, les auteurs n'ont caractérisé l'ion hydronium H_3O^+ que par sa vibration de déformation située vers 1720 cm^{-1} [37, 57, 39, 40]. Ils ont rarement étudié les différentes vibrations d'élongation des liaisons OH. Il en existe 3 : une élongation symétrique et deux élongations antisymétriques dégénérées.

Ces vibrations sont situées par certains auteurs sur l'intervalle $2000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ [37, 38]. Iwamoto *et al* [39] ont quant à eux défini deux pics caractéristiques à 3120 cm^{-1} et 3370 cm^{-1} , attribués respectivement à la vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons OH.

Buzzoni *et al*, Ludvingsson *et al* [38] et Park et Yamazaki [75] ont utilisé la description usuelle pour étudier l'hydratation du proton H^+ dans le Nafion. Ils ont observé deux bandes à 1620 et 1710 cm^{-1} , attribuées à la vibration de déformation HOH respectivement de H_2O (s) et de H_2O (i) et (e) (figure 2.11). En revanche, ils n'ont pas relevé de bandes d'élongation OH pour chaque type d'eau. Ils ont attribué une bande à 3450 cm^{-1} à une eau "bulk" et une bande à 3700 cm^{-1} à une eau en interaction avec CF_2 .

Pour un Nafion hydraté, les bandes caractéristiques de l'eau et de l'ion hydronium sont listées dans le tableau 2.14.

- Les bandes de vibration de déformation HOH de H_2O et H_3O^+ sont situées respectivement à 1630 cm^{-1} et 1730 cm^{-1} . La molécule H_2O qui crée une liaison H avec le proton H^+ (typiquement pour former un ion Zundel H_5O_2^+) voit sa bande de déformation se décaler vers 1750 cm^{-1} .
- Les bandes de vibration d'élongation OH de H_2O et H_3O^+ sont beaucoup plus difficiles à décrire car elles sont larges et possèdent plusieurs maxima et minima dus aux fortes anharmonicités. Elles sont situées sur l'intervalle $2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. D'après une grande majorité d'auteurs, l'élargissement des bandes est dû à une superposition de bandes liées aux différents types d'eau : la liaison OH d'une molécule H_2O peut établir une liaison H avec une autre molécule H_2O , ou bien rester libre. Les deux bandes associées sont respectivement situées à 3450 et 3700 cm^{-1} .
- Aucun auteur n'a mis en évidence une bande d'élongation caractéristique de l'ion H_5O_2^+ dans le Nafion, située par Headrick *et al* [76] vers 1100 cm^{-1} . Cependant ce résultat a été déterminé pour un ion isolé en gaz, ce qui n'est absolument pas le cas dans le Nafion.
- Il n'y a pas un unique spectre infrarouge caractéristique de H_3O^+ mais plutôt une multitude de spectres selon le degré n de $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Vibration associée	Référence
500-800	Libration de H ₂ O	[41, 37]
1630	Déformation HOH de H ₂ O	[7, 41, 56, 37, 35, 38], [57, 39, 68, 40]
	Décalage vers les grands nombres d'ondes avec l'hydratation	[7, 37, 40]
1720	Déformation HOH de H ₃ O ⁺ Disparition avec l'hydratation	[37, 38, 57, 39, 40]
1750	Déformation HOH de H ₅ O ₂ ⁺	[41, 38],
2000-2900	Élongation OH de H ₃ O ⁺	[41, 37, 38]
3120	Élongation symétrique OH de H ₃ O ⁺	[39]
3370	Élongation antisymétrique OH de H ₃ O ⁺ (dégénérée)	[39]
3250	Harmonique de déformation HOH de H ₂ O	[7, 56, 68]
	Résonance de Fermi avec l'élongation OH	[7]
3450	Élongation OH de H ₂ O	[37, 40]
épaulement 3200	Eau dans un état "bulk"	
3520	Élongation OH de H ₂ O Eau à l'intérieur du "cluster" (O...HOH...O)	[7, 56, 68]
3680	Élongation OH de H ₂ O Eau en surface	[7, 55, 56, 68]
3720	Élongation OH de H ₂ O Eau libre (CF...HOH...FC)	[7, 55, 40]

FIG. 2.14 – Attribution des bandes d'absorption IR associées à H₂O et H₃O⁺ dans une membrane Nafion d'après la littérature

2.2.6 Analyses infrarouges de l'hydratation du Nafion dans la littérature

Après une revue de la littérature concernant l'attribution des bandes d'absorption, nous avons relevé les principaux résultats obtenus d'après l'étude infrarouge de l'hydratation du Nafion.

Gruger *et al* [57], par comparaison des spectres du Nafion 117 et du PTFE sur l'intervalle 400-1400 cm^{-1} , ont quantifié la part cristalline du Nafion. D'après l'élargissement des pics, le spectre du squelette du Nafion est équivalent au spectre du PTFE à 25% cristallin. Cette valeur est relativement élevée, la part cristalline du Nafion à 1100 $\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}$ étant plus proche de 10% d'après Page *et al* [77].

La majorité des auteurs a travaillé le comportement des molécules d'eau avec le squelette CF_2 , avec les groupes acides sulfoniques et avec les autres molécules d'eau.

Interactions entre l'eau et le squelette CF_2

L'interaction de l'eau avec les groupes CF_2 est un sujet polémique. D'après Laporta *et al* [37], les bandes de vibrations CF_2 sont indépendantes de l'hydratation. Ils en ont conclu qu'il n'y avait pas d'interactions entre la molécule H_2O et les fluors du squelette CF_2 . Blanchard *et al* [35] et Gruger *et al* [57] sont parvenus au résultat inverse. Ils ont remarqué un déplacement des bandes à 1160 et 1210 cm^{-1} qu'ils ont associé à une perturbation des fluors par les molécules d'eau.

Dissociation et hydratation des groupes acides sulfoniques

Le phénomène le plus nettement visible sur les spectres IR lors de l'hydratation du Nafion est la dissociation du groupe sulfonique en ion sulfonate. Ce phénomène possède une signature précise : la disparition des pics à 920 et 1420 cm^{-1} attribués à SO_3H et l'apparition d'un pic intense à 1060 cm^{-1} , associé à SO_3^- .

Le domaine d'hydratation sur lequel apparaît le processus a été très peu étudié. D'après Laporta *et al* [37] et Ludvingsson *et al* [38], cette ionisation a lieu dès $\lambda = 1$ (une molécule d'eau par groupe sulfonate). Cependant le degré d'hydratation pour lequel tous les SO_3H ont été dissociés n'a pas été établi.

L'hydratation du groupe SO_3^- et l'établissement de liaisons H avec l'eau à été mise en évidence par le déplacement de la bande à 1060 cm^{-1} . Notons que ce déplacement dépend du contre ion [54, 56]. Il est d'autant plus grand que la taille du contre ion diminue. Dans le cas du Nafion sous forme acide, le déplacement est d'environ 10 cm^{-1} sur le spectre IR.

Lors du séchage de la membrane Nafion, c'est à dire lors de la diminution de λ , le déplacement commence à une teneur en eau qui est fonction du cation : $\lambda = 6$ pour Nafion-Li, $\lambda = 2$ pour Nafion-K [54]. Cela signifie que le groupe ionique SO_3^- commence à ressentir les effets du Li^+ lorsque $\lambda = 6$. Par analogie, dans une membrane Nafion-H, les ions sulfonates restent en interaction forte avec les protons jusqu'à de fortes teneurs en eau.

"Séchage" de la membrane Nafion

Afin d'avoir un spectre de référence, la plupart des auteurs décident de sécher la membrane Nafion. Ce séchage est effectué dans différentes conditions qui vont d'un flux de N_2 à température ambiante [35] jusqu'à un tirage sous vide à 120° C [36]. Dans tous les cas [36, 41, 37, 35, 38, 39, 40], une bande à 1060 cm^{-1} est observée sur le spectre, caractéristique de l'ion SO_3^- . La présence de cet ion implique la présence d'ions H_3O^+ au sein de la membrane. Le Nafion n'est donc jamais entièrement sec.

Peu de travaux quantifient le nombre de molécules d'eau restant après séchage. Nous avons déjà cité les travaux de Korzeniewski *et al* [40] qui déterminent $\lambda = 3$ après séchage 24h à 110° C, et de Ludvingsson *et al* [38] qui trouvent $\lambda = 1$ après séchage sous vide à température ambiante.

Il est évident qu'il subsiste toujours des molécules d'eau dans la membrane, même en conditions de séchage drastiques. Cependant il est difficile de quantifier ce nombre de molécules H_2O .

Discussion sur le déplacement de la bande d'élongation OH dû à la liaison H

Le décalage de la bande d'élongation de H₂O est diversement interprété dans la littérature.

- Certains auteurs se basent sur le fait que les molécules d'eau peuvent donner 0, 1 ou 2 liaisons H. La proportion de ces trois types d'eau varie au cours de l'hydratation. La bande d'élongation de l'eau, composée par la superposition de 3 spectres, se décale alors suivant l'hydratation.
- D'autres considèrent la liaison H entre deux molécules H₂O comme étant une liaison dont la force est variable, ce qui explique le déplacement de la bande d'élongation.

D'après le groupe de Korzeniewski [40], le déplacement de la bande d'élongation OH est lié au nombre de liaisons H. Si le nombre de liaisons H autour d'une molécule d'eau diminue, la vibration d'élongation OH se déplace vers les grands nombres d'ondes. Après séchage du Nafion, il apparaît ainsi une bande vers 3700 cm⁻¹, caractéristique d'une eau de type HOH...FCF.

Cette hypothèse de différents types d'eau a été très souvent utilisée, comme nous l'avons déjà noté lors de l'attribution des bandes de l'eau. En revanche, les différents types d'eau n'ont jamais été quantifiés en fonction de l'hydratation. Falk [7] et Park et Yamazaki [75] ont calculé la proportion relative de liaison H de type OH...FCF (A) et de type OH...O (B) dans le cas d'un Nafion totalement hydraté. Trois quarts des liaisons OH participent à une liaison H de type OH...O, le dernier quart des liaisons OH étant en interaction avec le squelette CF₂.

Laporta *et al* [37] ont quant à eux étudié la force de la liaison H. D'après leurs résultats, la bande d'élongation OH est centrée à 3450 cm⁻¹ pour un taux d'hydratation inférieur à 40% ($\lambda \leq 3$). Elle se décale vers les grands nombres d'ondes pour un taux compris entre 40% et 80% ($\lambda = 4 - 7$) puis repart vers les petits nombres d'ondes quand le taux excède 80% ($\lambda \geq 7$).

Or le déplacement de la vibration d'élongation OH est proportionnel à la force de la liaison H [78]. Laporta *et al* ont ainsi déterminé la force de la liaison H (donnée en pourcentage de la force de la liaison H dans l'eau à température ambiante) en fonction de l'hydratation (figure 2.15).

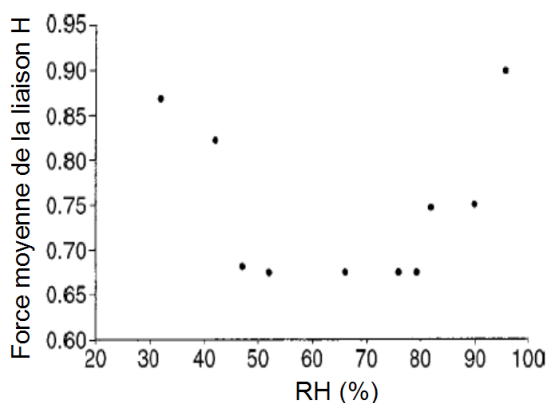


FIG. 2.15 – Force relative par rapport à l'eau "bulk" de la liaison H entre molécules d'eau dans la membrane Nafion en fonction du taux d'hydratation, d'après Laporta *et al* [37]

Laporta *et al* ont déduite du graphique 2.15 un modèle d'hydratation de la membrane :

A faible degré d'hydratation (taux d'hydratation $\leq 40\%$, $\lambda \leq 3$), les "clusters" ioniques se forment. Les liaisons H sont fortes du fait de la polarisation, due au proton, des liaisons OH de l'eau. Une fois que la première sphère d'hydratation est complétée, les molécules d'eau se retrouvent en périphérie, avec des liaisons hydrogènes plus faibles ($40\% \leq \text{TH} \leq 80\%$, $4 \leq \lambda \leq 7$). Enfin, à fort taux d'hydratation ($\text{TH} \geq 80\%$, $\lambda \geq 7$), les "clusters" se regroupent et l'eau a un comportement d'eau "bulk".

Falk [7] a calculé, pour un Nafion-Na hydraté à 100%, une force relative de 62%, loin de la valeur de 90% déterminée par Laporta *et al*. Cependant l'élargissement de la bande d'élongation OH et la superposition probable avec d'autres bandes augmentent l'erreur sur le maximum, ce qui peut expliquer les écarts de valeurs.

2.2.7 Conclusion : Hydratation du Nafion et spectrométrie IR

La molécule H_2O et l'ion hydronium H_3O^+ ont une signature précise en spectrométrie IR grâce à leur bande de déformation. Les liaisons H qui se créent entre molécules d'eau ou entre H_2O et les groupes CF_2 , COC et SO_3^- du polymère Nafion se caractérisent par des déplacements de bandes. La spectrométrie IR est donc particulièrement adaptée à l'étude des interactions de l'eau avec le polymère Nafion.

Le mécanisme d'hydratation est connu dans sa globalité : dès le début de l'hydratation, les groupes sulfoniques sont ionisés en groupes sulfonates. Ensuite les molécules d'eau s'agrègent autour des ions H_3O^+ et SO_3^- . Puis les molécules d'eau suivantes s'ajoutent pour créer un réseau de liaisons H comparable à celui de l'eau "bulk", mais avec des liaisons H en moyenne moins fortes que dans l'eau "bulk".

Cependant ce mécanisme n'est pas étudié précisément en fonction de l'hydratation :

- Le début et la fin de l'ionisation des groupes SO_3H ne sont pas déterminés.
- Les interactions des ions H_3O^+ et SO_3^- avec H_2O sont mal connues.
- Les interaction de l'eau avec le squelette CF_2 ne sont pas démontrées.

Il est donc nécessaire de réaliser une étude de l'hydratation du Nafion afin de préciser les interactions de l'eau avec le Nafion selon le degré d'hydratation de la membrane.

2.3 Méthode d'analyse quantitative des spectres infrarouges

Après avoir résumé les résultats de la littérature traitant de l'étude par spectrométrie IR de l'hydratation du Nafion, nous en concluons qu'aucune analyse quantitative n'a été réalisée à l'aide de cette technique. Or une telle analyse est non seulement possible mais aussi indispensable pour comprendre les interactions eau-Nafion à l'échelle moléculaire. Nous présentons ici le principe de l'analyse que nous allons mener sur la membrane Nafion.

2.3.1 Principes de la méthode

L'absorption d'eau et la spectrométrie infrarouge

Hydratons une membrane, elle absorbe des molécules d'eau. Sur le spectre infrarouge cela se traduit par deux effets :

- Les intensités des bandes liées aux vibrations des molécules d'eau augmentent.
- Les bandes associées aux vibrations des groupes constitutifs du polymère qui interagissent avec les molécules d'eau se déplacent.

La spectrométrie infrarouge est une technique puissante pour observer le comportement des molécules d'eau à l'intérieur d'un polymère. Les augmentations et les déplacements de bandes permettent de quantifier le nombre de molécules d'eau et les liaisons hydrogènes qu'elles créent.

Partant de ce constat, un protocole d'analyse des interactions eau-macromolécules à l'échelle moléculaire a été développé par Yves Maréchal [58, 79, 66]. Ce protocole a été appliqué avec succès à différents polymères et macromolécules biologiques soumis à une hydratation variable [80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87].

Nous présentons ici les principaux points techniques de ce protocole, ainsi que quelques exemples de résultats quantitatifs.

Idée directrice de l'analyse des spectres IR

La membrane est hydratée progressivement pour un taux d'hydratation qui varie de 0% à 100%.

A l'échelle moléculaire, les molécules d'eau vont créer des liaisons H avec certains groupes constitutifs de la membrane. Nous modélisons alors l'hydratation de la membrane par un ensemble de *mécanismes d'hydratation* qui décrivent l'interaction entre les molécules d'eau et un groupe constitutif donné. Ces mécanismes vont apparaître au fur et à mesure qu'augmente la prise en eau.

L'idée directrice de l'analyse est de déterminer le spectre d'absorption associé à chaque mécanisme. Un tel spectre est appelé *spectre de base*.

La somme des mécanismes correspond au mécanisme global d'hydratation de la membrane. Par conséquent, la somme des spectres de base donne le spectre global d'absorption.

La méthode va consister à travailler sur des spectres différences. En effet, il est parfois difficile de visualiser le déplacement d'une bande ou l'augmentation de son intensité entre deux spectres d'absorption de taux d'hydratation proches : RH et $RH + \epsilon$. En revanche, ces effets sont bien plus marqués sur la différence entre les deux spectres. De plus, les bandes qui ne varient pas peuvent être prédominantes sur le spectre initial alors qu'elles vont s'annuler sur le spectre différence.

Les différences de spectres vont nous permettre d'attribuer les bandes liées à différents mécanismes d'hydratation. Nous allons ensuite définir les spectres de base afin qu'ils représentent des mécanismes précis. Puis la décomposition sur les spectres de base de l'ensemble des spectres d'hydratation nous permet de connaître la proportion de chaque mécanisme à chaque taux d'hydratation.

2.3.2 Spectres de base

Attribution des bandes

L'attribution des bandes d'absorption aux différents groupes constitutifs de la membrane constitue une étape préliminaire.

Deux outils complémentaires doivent être utilisés pour attribuer les bandes du spectre d'absorption :

- Une majorité des bandes de vibrations sont déterminées dans la littérature.
- L'évolution des spectres en fonction de la teneur en eau nous permet à la fois de vérifier l'attribution des bandes et de mettre en évidence de nouvelles bandes de vibrations.

Décomposition des spectres d'absorption en spectres de base

Tous les spectres d'absorption $S(RH, \tilde{\nu})$, peuvent être décrits par une combinaison linéaire de quelques spectres de base : $A(\tilde{\nu})$, $B(\tilde{\nu})$, $C(\tilde{\nu})$, etc :

$$S(RH, \tilde{\nu}) = a(RH) \cdot A(\tilde{\nu}) + b(RH) \cdot B(\tilde{\nu}) + c(RH) \cdot C(\tilde{\nu}) + \dots \quad (2.3)$$

Les coefficients a, b, c , etc sont fonction du taux d'hydratation RH.

La figure 2.16 représente un exemple de décomposition pour le spectre d'hydratation du Nafion $S(RH=90.5\%)$. Les spectres H_1 , H_2 , H_3 et H_4 sont les spectres de base obtenus après de nombreuses opérations mathématiques sur l'ensemble des spectres d'hydratation du Nafion.

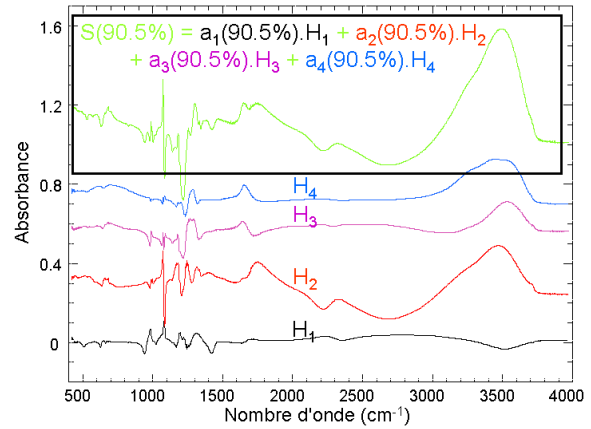


FIG. 2.16 – Décomposition sur la base (H_1 , H_2 , H_3 , H_4) du spectre d'hydratation du Nafion $S(RH=90.5\%)$

Cette décomposition n'est pas unique du point de vue mathématique. En effet, la combinaison linéaire de deux spectres de base donne un nouveau spectre de base. Cette remarque est importante puisqu'elle rappelle qu'il ne faut pas uniquement se focaliser sur la décomposition mathématique des spectres mais aussi sur l'aspect chimique d'une telle décomposition. Il est nécessaire de vérifier que les spectres de base déterminés décrivent des mécanismes d'hydratation pertinents.

Une fois les spectres de base déterminés, l'analyse quantitative des mécanismes d'hydratation peut être menée.

2.3.3 Analyse quantitative des spectres de base

Les spectres de base permettent de déterminer le nombre de liaisons H qui se sont créées lors de chaque mécanisme d'hydratation [58, 79]. Ce nombre est noté dl_H . Nous déterminons également le nombre de liaisons H l_H déjà présentes avant le début du mécanisme, ce qui nous permet d'avoir accès à l'évolution du réseau de liaisons H tout au long de l'hydratation.

Pour calculer ces valeurs nous devons d'abord connaître le nombre de molécules d'eau absorbées en fonction du taux d'hydratation.

Calcul du nombre de molécules d'eau par site sulfoné λ (cas du Nafion)

Nous déterminons λ pour chaque spectre de base A, B, C, etc, respectivement noté : $\lambda(A)$, $\lambda(B)$, $\lambda(C)$, etc. Puis à partir des coefficients des combinaisons linéaires $a(RH)$, $b(RH)$, $c(RH)$, etc, obtenus pour tous les spectres d'absorption (équation 2.3), nous obtenons la courbe de λ_{total} en fonction du taux d'hydratation selon l'équation 2.4.

$$\lambda_{total}(RH) = a(RH) \cdot \lambda(A) + b(RH) \cdot \lambda(B) + c(RH) \cdot \lambda(C) + \dots \quad (2.4)$$

La comparaison avec les résultats de la balance de sorption permet de s'assurer que les spectres d'hydratation ont bien été déterminés à l'équilibre entre l'air humidifié et la membrane. De plus, nous vérifions que la décomposition en spectres de base est quantitativement valable.

Pour déterminer le nombre de molécules d'eau absorbées, nous comparons chaque spectre de base à un spectre de référence de l'eau liquide. Ce spectre représente une épaisseur d'eau de 1 μm . Il est calculé à partir des grandeurs optiques n (indice optique) et k (constante diélectrique) de l'eau. Ces grandeurs ont été déduites du spectre ATR de l'eau selon la méthode de Bertie-Eysel [88, 89]. Nous comparons l'aire de la bande de déformation (ou de libration) de l'eau. Cette aire est peu sensible aux forces des liaisons H et donne donc une valeur beaucoup plus précise que l'aire de la bande d'élongation.

Nous obtenons une épaisseur d'eau équivalente e_{H_2O} . L'équation 2.5 nous donne le nombre de molécules d'eau N_{H_2O} correspondantes. Ensuite nous pouvons calculer le nombre de groupes sulfonés N_{SO_3} compris dans le même volume de membrane (équation 2.6) et en déduire $\lambda = \frac{N_{H_2O}}{N_{SO_3}}$.

$$N_{H_2O} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{m_{H_2O}}{M(H_2O)} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{\rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}{M(H_2O)} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{\rho_{H_2O} \cdot S \cdot e_{H_2O}}{M(H_2O)} \quad (2.5)$$

Avec :		
N_A	Nombre d'Avogadro	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$M(H_2O)$	Masse molaire de H_2O	$M(H_2O) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_{H_2O}	Masse d'eau absorbée	$m_{H_2O} = \rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O}$
ρ_{H_2O}	Masse volumique de l'eau	$\rho_{H_2O} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
V_{H_2O}	Volume d'eau absorbée	$V_{H_2O} = S \cdot e_{H_2O}$
S	Section du faisceau IR	

$$N_{SO_3} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{m_{polymere}}{M_{eq}} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{\rho_{polymere} \cdot V_{polymere}}{M_{eq}} = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{\rho_{polymere} \cdot S \cdot e}{M_{eq}} \quad (2.6)$$

Avec :		
M_{eq}	Masse molaire équivalente	Masse molaire calculée pour une unité de macromolécule, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$m_{polymere}$	Masse du polymère	$m_{polymere} = \rho_{polymere} \cdot V_{polymere}$
$\rho_{polymere}$	Masse volumique du polymère	en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$V_{polymere}$	Volume de polymère	$V_{polymere} = S \cdot e$
e	Épaisseur de la membrane	

Le nombre λ se déduit des équations 2.5 et 2.6.

$$\lambda = \frac{M_{eq} \cdot \rho_{H_2O} \cdot e_{H_2O}}{18 \cdot \rho_{polymere} \cdot e} \quad (2.7)$$

Calcul du nombre de liaisons H créées sur un groupe hydrophile g

Soit un groupe hydrophile nommé g pouvant créer au maximum une liaison H, et possédant deux fréquences de vibration ν_1 et ν_0 (donc deux nombres d'ondes $\tilde{\nu}_1$ et $\tilde{\nu}_0$), selon qu'il crée ou non une liaison H. Soit $g_0(\tilde{\nu})$ le spectre représentant la bande de vibration dans le cas où il n'y a aucune liaison H et $g_1(\tilde{\nu})$ le spectre pour lequel s'est créée une liaison H. Les deux bandes sont décalées de $|\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_0|$. Notons $dg(\tilde{\nu})$ le spectre différence $g_1(\tilde{\nu}) - g_0(\tilde{\nu})$.

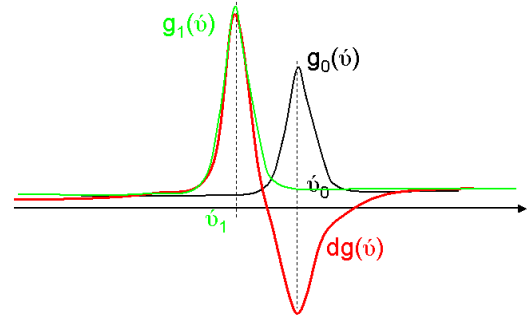


FIG. 2.17 – Spectres $g_0(\tilde{\nu})$, $g_1(\tilde{\nu})$ et $dg(\tilde{\nu})$ sur l'intervalle $[\tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}_1]$

Augmentons le taux d'hydratation sur une membrane de RH à RH' . Soient $S(RH, \tilde{\nu})$ et $S'(RH', \tilde{\nu})$ les deux spectres d'hydratation obtenus avant et après l'augmentation de RH. Le but est de déterminer le nombre de liaisons H créées sur les groupes hydrophiles g .

Sur l'intervalle $[\tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}_1]$, les spectres S et S' sont des combinaisons linéaires de $g_0(\tilde{\nu})$ et $g_1(\tilde{\nu})$.

$$S(RH, \tilde{\nu}) = N_g \cdot [(1 - l_H) \cdot g_0(\tilde{\nu}) + l_H \cdot g_1(\tilde{\nu})] \quad (2.8)$$

Avec N_g le nombre total de groupe hydrophile et l_H le nombre de liaisons H formées avec le groupe hydrophile g .

Le groupe hydrophile g est dans deux états : avec ou sans liaison H. Notons $dS(\tilde{\nu})$ le spectre différence $S'(RH') - S(RH)$. Le spectre obtenu est un multiple de $g_1(\tilde{\nu}) - g_0(\tilde{\nu})$.

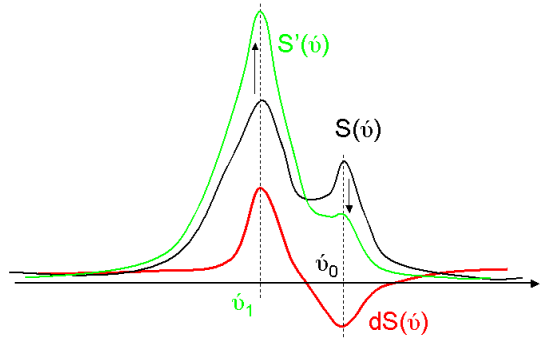


FIG. 2.18 – Spectres $S(RH, \tilde{\nu})$, $S'(RH', \tilde{\nu})$ et $dS(\tilde{\nu})$ sur l'intervalle $[\tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}_1]$

Soit dl_H la proportion de liaisons H établie par groupe hydrophile, le spectre dS peut s'écrire :

$$dS = N_g \cdot dl_H \cdot [g_1(\tilde{\nu}) - g_0(\tilde{\nu})] \quad (2.9)$$

Il suffit maintenant de déterminer les coefficients l_H et dl_H . Pour cela, il est nécessaire de travailler graphiquement. Il existe une combinaison linéaire de $S(RH)$ et dS qui annule la bande $g_0(\tilde{\nu})$ et une autre qui annule la bande $g_1(\tilde{\nu})$.

$$\begin{aligned} S + \lambda \cdot dS &= N_g \cdot [(1 - l_H) \cdot g_0(\tilde{\nu})] + l_H \cdot g_1(\tilde{\nu}) + \lambda \cdot N_g \cdot dl_H \cdot [g_1(\tilde{\nu}) - g_0(\tilde{\nu})] \\ &= N_g \cdot [(1 - l_H - \lambda \cdot dl_H) \cdot g_0(\tilde{\nu})] + (l_H + \lambda \cdot dl_H) \cdot g_1(\tilde{\nu}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Soit λ_0 le coefficient qui annule la bande $g_0(\tilde{\nu})$ et λ_1 le coefficient qui annule la bande $g_1(\tilde{\nu})$, les deux équations 2.11 et 2.12 découlent de l'équation 2.10.

$$1 - l_H - \lambda_0 \cdot dl_H = 0 \quad (2.11)$$

$$l_H + \lambda_1 \cdot dl_H = 0 \quad (2.12)$$

Les coefficients l_H et dl_H se déduisent ensuite facilement des équations 2.11 et 2.12.

2.3.4 Illustration de la méthode à l'aide de quelques exemples

Des macromolécules biologiques ont été étudiées, telles que le polysaccharide Hyaluronane (HA) [84, 85] ou l'albumine de sérum bovin (BSA) [82, 83]. Il est instructif de relever le travail portant sur les polyimides sulfonés, membranes utilisées comme électrolyte dans les piles à combustible au même titre que le Nafion [86, 87].

Le polysaccharide Hyaluronane (HA)

Les propriétés macroscopiques du HA dépendent de son taux d'hydratation. Dans son état sec, la macromolécule est rigide et le HA est utilisé comme un agent cosmétique (antiride). Après avoir été hydraté, le HA peut être employé comme lubrifiant. L'étude IR de l'hydratation du HA a permis de comprendre ces deux propriétés très différentes selon le taux d'humidité, et le rôle central joué par les liaisons H.

A l'état sec, le spectre IR montre qu'il existe des liaisons H intramoléculaire entre le groupe amide N-H d'un saccharide et le groupe carboxylate COO^- d'un autre et cela pour environ 2/3 de ces groupes. 85% des groupes enol $\text{C}=\text{COH}$ d'un saccharide créent une liaison H intramoléculaire avec un O du groupe $\text{C}=\text{O}=\text{C}$ de son saccharide voisin. Ces deux types de liaison H rigidifient la chaîne, ce qui explique la rigidité macroscopique du HA à l'état sec.

A la fin de l'hydratation, tous les groupes hydrophiles sont hydratés soit par une molécule d'eau soit par un groupe du HA. Ce réseau de liaisons H confère à la macromolécule la possibilité de se déformer. L'origine des propriétés macroscopiques observées pour le HA à différents taux d'hydratation a ainsi été déterminée.

L'albumine de sérum bovin (BSA)

De la même manière l'étude du BSA a permis d'identifier à 3 mécanismes d'hydratation. L'ionisation des groupes carboxyliques COOH a lieu dès les basses hydratations. L'hydratation des groupes amide N-H, carbonyl-amide $\text{C}=\text{O}$ et carboxylates COO^- se déroule tout le long de l'hydratation. Enfin, à fort taux d'hydratation, les molécules d'eau absorbées viennent s'ajouter aux molécules déjà présentes, ce qui est caractérisé par un spectre de base équivalent à celui de l'eau liquide.

Il est intéressant de noter que la bande associée au groupe $\text{C}=\text{O}$ possède 3 composantes, selon que ce groupe établit 0, 1 ou 2 liaisons H. La proportion de chaque configuration a été quantifiée. Dans l'état séché (air sec 24h à température ambiante), 25% de $\text{C}=\text{O}$ n'établissent aucune liaison H, 59% une liaison H et 16% deux liaisons H.

La membrane polyimide sulfonée

La membrane polyimide sulfonée est composée d'une chaîne de cycles benzéniques et de deux groupes hydrophiles carbonyl-amide $\text{C}=\text{O}$ et sulfonique SO_3H . Ce dernier groupe se retrouve sur la chaîne pendante du Nafion. Nous relevons ses attributions de bandes : La bande d'élongation symétrique $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ de SO_3H est située à 1186 cm^{-1} , tandis que la bande antisymétrique est caractérisée par un doublet $1329\text{-}1367\text{ cm}^{-1}$. La bande d'élongation S-OH est à 919 cm^{-1} . Pour le groupe sulfonate SO_3^- , la bande d'élongation symétrique est à 1032 cm^{-1} et les bandes antisymétriques à 1100 et 1131 cm^{-1} . La bande d'élongation S-O $^-$ est située vers 1250 cm^{-1} .

Dans l'état séché, le nombre de molécules d'eau est d'environ 0.17 par groupe sulfonique. 23% des groupes $\text{C}=\text{O}$ acceptent une liaison H soit avec un ion hydronium H_3O^+ , soit avec un groupe sulfonique SO_3H . Seuls 40% des groupes sulfoniques SO_3H établissent des liaisons H avec les groupes carbonyl $\text{C}=\text{O}$ et 17% sont déjà ionisés. Les groupes sulfoniques sont ionisés dès la présence d'une molécule d'eau autour d'un groupe SO_3H .

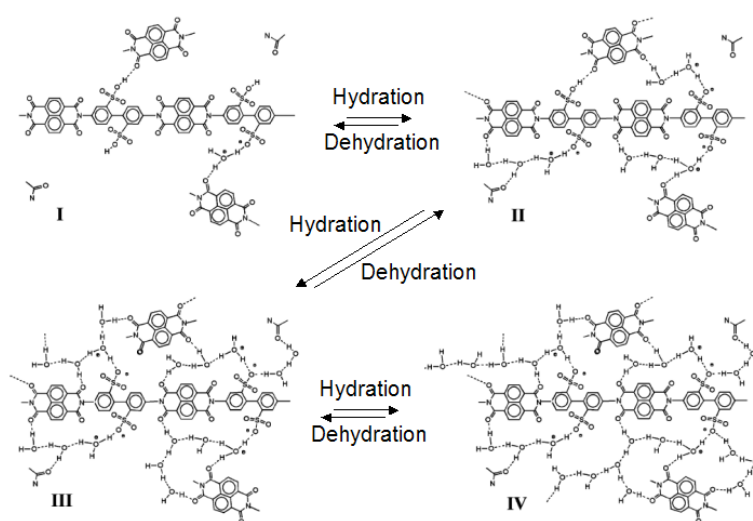


FIG. 2.19 – Mécanismes d'hydratation de la membrane homopolymère : structure de la membrane séchée (I) puis structure de la membrane à 15%, 65%, 90% (II, III, IV), d'après Jamroz et Maréchal [87]

A basse hydratation, le premier mécanisme d'hydratation à apparaître est l'ionisation des groupes sulfoniques. Sur le spectre, les bandes positives sont associées à l'apparition des groupes sulfonates issu des groupes sulfoniques, caractérisés par les bandes négatives. L'ionisation est totale vers un taux d'hydratation de 40%. Le deuxième mécanisme d'hydratation débute vers 10% et consiste en l'hydratation des groupes sulfonates formés et des groupes carbonyle C=O. Un troisième mécanisme apparaît pour un taux d'hydratation de 60%. Ce mécanisme, caractérisé par un spectre proche de celui de l'eau liquide, représente l'ajout de molécules d'eau au réseau de liaisons H des molécules d'eau déjà présentes.

2.3.5 Conclusion : Interactions moléculaires étudiées par spectrométrie IR

La méthode d'analyse des spectres d'hydratation proposée permet de déterminer précisément les mécanismes d'hydratation qui se déroulent dans une macromolécule.

Elle est basée sur l'hypothèse que chaque mécanisme d'hydratation va avoir une signature en infrarouge. Nous allons extraire de l'ensemble des spectres d'hydratation mesurés, les quelques spectres caractéristiques de chaque mécanisme, nommés "spectres de base". Tous les spectres d'hydratation sont décomposables sur la base des "spectres de base".

La force de cette analyse est de pouvoir ensuite tirer de nombreuses informations quantitatives. Le nombre de liaisons H qui se créent peut être calculé pour chaque mécanisme. Ensuite en comparant la quantité de molécules d'eau absorbées λ et le nombre de liaisons H, nous pouvons proposer un modèle donnant les interactions moyennes de l'eau avec les groupes constitutifs du polymère. Nous avons ainsi accès aux interactions moyennes eau-polymère à l'échelle moléculaire.

Le scénario d'hydratation des groupes acide sulfonique SO_3H et ion sulfonate SO_3^- est par exemple détaillé en fonction du taux d'hydratation pour les polyimides sulfonés. Le début et la fin de l'ionisation du groupe SO_3H sont précisément déterminés, ce qui n'a jamais été fait pour le Nafion.

Ainsi, en utilisant cette technique d'analyse sur les spectres infrarouges de la membrane Nafion à différentes teneurs en eau, nous allons proposer un modèle d'hydratation du polymère Nafion à l'échelle moléculaire. Ce modèle, esquissé dans la littérature, sera précisé et nettement amélioré grâce à la description des spectres d'hydratation en plusieurs spectres de base, associés à des mécanismes d'hydratation.

2.4 Étude des interactions moléculaires eau-polymère dans la membrane Nafion

Dans cette section, nous présentons tout d'abord le dispositif expérimental et la préparation des échantillons. Une rapide caractérisation des échantillons par rayons X nous montre l'équivalence entre nos membranes reconstituées et les membranes commerciales.

Nous analysons ensuite qualitativement puis quantitativement les spectres infrarouges du Nafion en fonction de l'hydratation. Cette analyse n'est pas linéaire et il est impossible de retranscrire toutes les étapes de la démarche.

En résumé, connaissant les attributions des bandes d'absorption, nous pouvons en déduire des scénarios d'hydratation. Inversement, pour attribuer les bandes d'absorption, il a fallu faire des hypothèses quant à des scénarios d'hydratation qui expliqueraient l'augmentation ou la diminution de telles ou telles bandes d'absorption. Attributions de bandes et scénarios d'hydratation sont intimement liés.

Au cours de l'analyse, de nombreux allers-retours ont donc été nécessaires avant de comprendre la globalité de l'hydratation du Nafion.

Nous avons choisi de présenter trois grandes étapes qui apportent chacune des informations de plus en plus précises sur l'hydratation du Nafion :

- La première étape porte sur l'attribution de toutes les bandes d'absorption qui apparaissent, disparaissent ou se déplacent avec l'hydratation.
- Lors de la deuxième étape, nous étudions l'évolution des spectres entre deux taux d'hydratation successifs. Nous distinguons ainsi les grandes évolutions des spectres sur toute la gamme d'hydratation et ébauchons les probables mécanismes d'hydratation.
- Enfin, nous mettons en forme les spectres d'hydratation en spectres de base qui vont décrire exactement les mécanismes d'hydratation, et nous déterminons les coefficients de décomposition pour l'ensemble des spectres d'hydratation.

2.4.1 Dispositif expérimental

Spectromètre infrarouge

L'interférogramme est mesuré sur un spectromètre à transformée de Fourier *Nicolet-Magna 760*, équipé d'un détecteur (HgCdTe) refroidi à l'azote liquide (77 K) afin d'avoir un très bon rapport signal sur bruit. Le spectre est calculé par la transformée de Fourier de 128 interférogrammes. Le miroir mobile de l'interféromètre de Michelson utilisé dans l'appareil permet d'obtenir une différence de marche maximale de 1 cm, ce qui correspond à une résolution de 2 cm^{-1} . Le spectre obtenu est étudié sur un domaine de nombre d'ondes de $[400-4000] \text{ cm}^{-1}$.

Cellule d'hydratation

Afin d'avoir des spectres à hydratation fixée, il est nécessaire de laisser la membrane dans une atmosphère à un taux d'hydratation (RH) constant durant une durée Δt . Le laboratoire a mis au point une cellule balayée par un air à humidité contrôlée (figure 2.4.1).

La cellule est en laiton et une résistance chauffante permet de faire varier la température de l'ambiante à 100°C . Les fenêtres sont en KBr, matériau non absorbant dans le domaine de nombres d'ondes considéré.

L'échantillon est maintenu dans la cellule par un porte échantillon percé en son centre pour le passage du faisceau IR et aux bords pour avoir un taux d'hydratation identique de part et d'autre de la membrane.

Grâce à deux débitmètres indépendants, un mélange air sec-air totalement humidifié balaie la cellule. Notons que la valeur du taux d'hydratation est connue à posteriori. La vapeur d'eau a une signature précise sur le spectre infrarouge. Par comparaison à un spectre de référence, il est aisé de déterminer le taux d'hydratation de l'air ambiant.

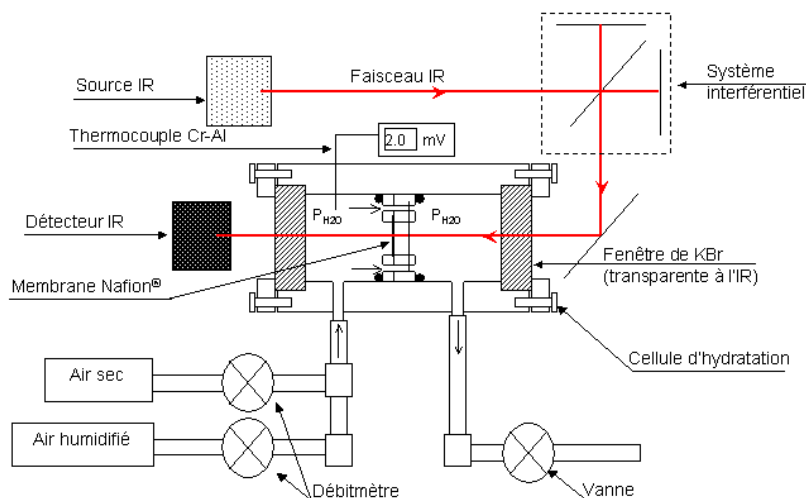


FIG. 2.20 – Cellule d'hydratation placée à l'intérieur du spectromètre à transformée de Fourier. Les deux débitmètres permettent de modifier l'humidité de l'air envoyé sur l'échantillon. Les fenêtres en KBr sont transparentes au faisceau infrarouge

2.4.2 Échantillon : Membrane Nafion reconstituée

Les groupes CF_2 , constituants principaux du Nafion, provoquent des raies d'absorption intenses sur les spectres, sur un domaine de nombre d'ondes de 1100 à 1350 cm^{-1} . Pour des membranes Nafion commerciales, dont l'épaisseur minimale est de $25\text{ }\mu\text{m}$, ces raies saturant [56, 39] ce qui rend impossible une analyse qualitative et quantitative des mesures dans ce domaine particulier de nombres d'ondes.

Pour éviter ce phénomène de saturation, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur des membranes. C'est pourquoi nous fabriquons des *membranes reconstituées d'une épaisseur de l'ordre du micromètre*.

Protocole de fabrication de la membrane reconstituée (brevet P. Aldebert [90])

Le Nafion commercial est dissout dans un bain eau-éthanol (50%-50%). La dissolution se fait en autoclave, à une température de 250°C , pour laquelle la pression varie de 30 à 60 bars. Le solvant est ensuite évaporé afin de récupérer une poudre de Nafion. Pour des raisons de sécurité, le Nafion est sous forme Lithium. La membrane sous forme acide agit comme un catalyseur de la déshydratation de l'éthanol. Il y a alors production d'éthylène et d'éther éthylique, ce qui entraîne une augmentation de pression pouvant dépasser les 300 bars [91].

La poudre est à nouveau dissoute dans un solvant afin d'obtenir des solutions de Nafion dont nous choisissons la concentration.

Choix du solvant et des conditions d'évaporation

Les membranes reconstituées ont été étudiées par Gebel [91], lequel a testé plusieurs techniques de fabrication.

Au niveau du solvant, l'évaporation d'une solution de Nafion dans l'alcool pur conduit à des membranes souples, contrairement à tout mélange eau-alcool, pour lequel, même en présence d'additif, les membranes se révèlent cassantes après évaporation. Nous choisissons comme solvant l'éthanol pur.

Les membranes issues d'une solution Nafion-alcool pur restent solubles. Il est nécessaire de leur faire subir un traitement thermique d'une durée supérieure ou égale à 3h. La température optimale pour ce traitement semble être proche de 200°C . Pour une température de traitement inférieure, la résistance mécanique diminue. Au delà, la membrane subit une dégradation visible par l'augmentation de sa masse équivalente. Nous avons réduit les risques de dégradation en laissant la membrane à 180°C durant 4h.

Concentration massique de la solution de Nafion-Ethanol

Nous calculons la quantité de Nafion nécessaire pour fabriquer une membrane reconstituée.

Nous connaissons la surface S sur laquelle va être étalée la solution, l'épaisseur désirée e_{nafion} donne accès au volume de Nafion donc à la masse de Nafion m_{nafion} qu'il faudra prélever dans un volume V_{sol} de solution (équation 2.13).

$$m_{nafion} = e_{nafion} \cdot S \cdot \rho_{nafion} \quad (2.13)$$

La masse volumique du Nafion à l'état "séché" à 300K vaut : $\rho_{nafion} = 2.05 \text{ g.cm}^{-3}$ [30]. La surface est une pastille de CaF_2 de 2.5 cm de diamètre. L'épaisseur désirée est d'environ $3 \mu\text{m}$. Ainsi, d'après l'équation 2.13, la masse de Nafion sur la pastille sera de : $m_{nafion} \approx 3 \text{ mg}$. La solution se maintient sur la pastille par des forces de contact. Un volume de solution de $V_{sol} = 100 \mu\text{L}$ permet de répartir la solution sur toute la surface. Donc la solution doit avoir une concentration massique $C_m = 30 \text{ g.L}^{-1}$.

Description du protocole

- Un volume de $100 \mu\text{L}$ de solution Nafion-Ethanol à 30 g.L^{-1} est prélevé à l'aide d'une pipette de précision $100\text{-}1000 \mu\text{L} \pm 1 \mu\text{L}$ et étalé sur la pastille de CaF_2 .
- La pastille est placée dans une enceinte à 80°C durant 4h afin d'assurer l'évaporation du solvant. La température est portée à 180°C durant 4h afin d'améliorer la tenue mécanique du polymère.
- Après avoir laissé refroidir la pastille durant 1h à température ambiante, la membrane est décollée en plongeant la pastille dans l'eau déionisée (eau DI) durant quelques secondes.
- La membrane est lavée à l'acide chlorhydrique 2M durant 1h puis rincée à l'eau DI 1h à température ambiante. Cette opération est répétée trois fois afin d'échanger tous les ions lithium Li^+ en protons H^+ .
- La membrane est séchée dans une enceinte sous vide à 50°C durant une nuit puis pesée sur une balance micrométrique.

La masse moyenne pour une membrane séchée est de $\langle m_{nafion \text{ séché}} \rangle = 4.2 \pm 0.2 \text{ mg}$, sur 25 échantillons. Elle est supérieure de 30% environ à la valeur attendue.

À l'aide d'un palmer de précision $1 \mu\text{m}$, nous déterminons également une épaisseur moyenne (à température et RH ambiant). Pour 10 membranes superposées, l'épaisseur totale est de $40 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$, donc $\langle e_{nafion} \rangle \approx 4 \mu\text{m}$.

Comparaison avec les membranes Nafion commerciales

Nous comparons la structure moléculaire par diffraction de rayons X aux grands angles et la prise en eau macroscopique par balance de sorption entre nos membranes Nafion reconstituées et une membrane Nafion commerciale.

Les spectres de diffraction X sont réalisés sur un diffractomètre *X'Pert* pour un angle $2\theta = 5^\circ\text{-}75^\circ$. La radiation $\text{K}\alpha$ est assurée par une anode en Co ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.78901 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1.79290 \text{ \AA}$), la source opère à 40kV, 40 mA. Le pas angulaire est de 0.03° . Les membranes reconstituées, très fines, nécessitent des temps de comptage plus longs que les membranes commerciales. Le temps de comptage est ainsi de 10s pour une membrane commerciale Nafion 115 et de 20s pour une membrane reconstituée.

Nous traçons l'isotherme de sorption à 25°C des membranes commerciales et reconstituées. Les membranes sont tout d'abord séchées 2h à 60°C sous flux d'Argon, puis un cycle sorption/désorption à 25°C est effectué, avec des pas d'hydratation de 3h : 5%, 7%, 9%, 11%, 22%, 32%, 52%, 75%, 85%, 90% et 98%. La prise en eau, donnée en λ , est calculée en prenant comme référence la masse après séchage à 60°C .

La structure de la membrane reconstituée est plus cristalline que la membrane commerciale, mais ses propriétés de sorption n'en sont presque pas affectées.

Les mécanismes d'hydratation sont déterminés sur des échantillons reconstitués de faible épaisseur. Il est pertinent de comparer nos résultats avec des résultats obtenus sur des membranes Nafion commerciales.

Les intensités normalisées sur le pic à 46.5° sont représentées sur la figure 2.21-(a). La position des pics est rigoureusement identique sur les deux spectres de diffraction. Le pic large autour de 46.5° représente la distance entre groupes CF_2 constitutifs sur le squelette fluorocarboné ($\approx 2.3 \text{ \AA}$). Comparer les spectres par rapport à ce pic revient à comparer les échantillons pour une quantité de groupe CF_2 équivalente.

Le pic à 20.5° est attribué à la distance entre chaînes CF_2 ($\approx 5.0 \text{ \AA}$). Il est formé de deux contributions : une contribution cristalline et une contribution amorphe. Nous pouvons constater sur la figure 2.21-(b) que les proportions de chaque contribution ne sont pas les mêmes sur la membrane commerciale et sur la membrane reconstituée. L'épaulement vers 18.5° visible sur le pic de la membrane commerciale signifie que la membrane commerciale possède une proportion de domaine amorphe plus grande que la membrane reconstituée.

Les deux spectres sont donc très proches. Le taux de cristallinité d'une membrane reconstituée dépend de la température de traitement thermique de la membrane, comme cela a déjà été constaté par Gebel [91]. Il est donc normal de ne pas avoir tout à fait le même degré de cristallinité dans une membrane commerciale et dans une membrane reconstituée.

FIG. 2.21 – (a)-Spectres de rayons X d'une membrane commerciale Nafion 115 (1) et d'une membrane reconstituée (2). (b)-Zoom sur le pic à 20.5°

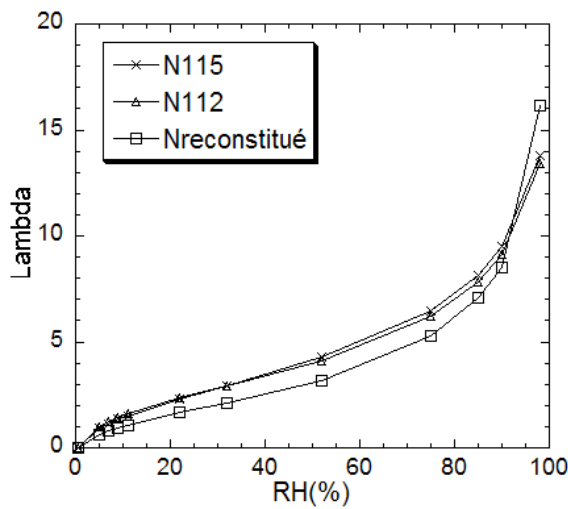
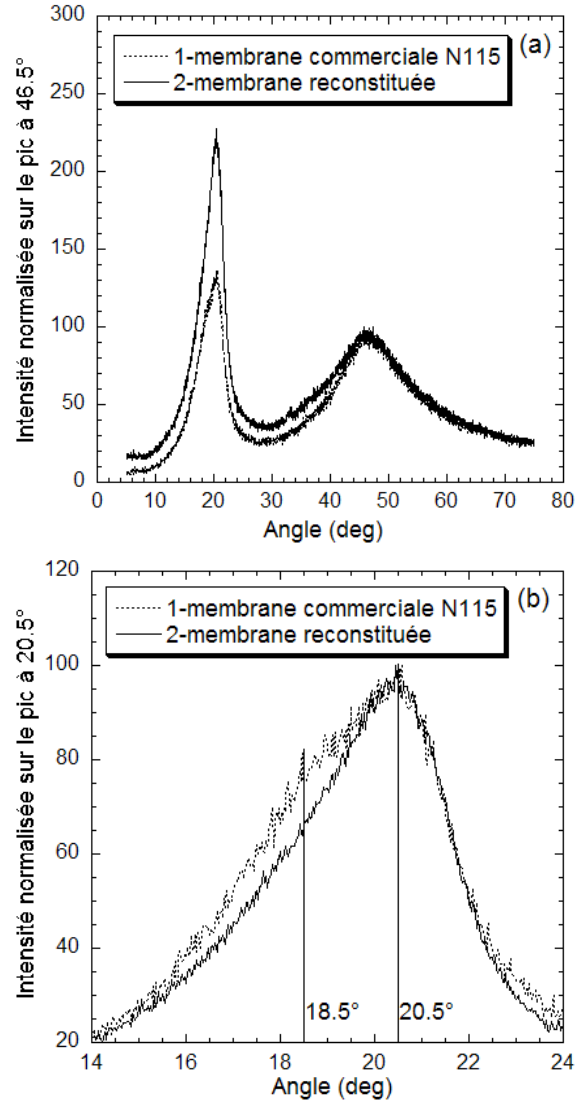


FIG. 2.22 – Isothermes de sorption d'une membrane commerciale Nafion 115 (1) Nafion 112 (2) et d'une membrane reconstituée (3)

Les isothermes de sorption de la membrane reconstituée et de deux membranes commerciales N115 et N112 sont reportées sur la figure 2.22.

La forme sigmoïdale des courbes de sorption se répète pour les trois membranes. La courbe de sorption de la membrane reconstituée est légèrement décalée vers le bas. Il existe une différence $\Delta\lambda \approx 0.4$ à $\text{RH} = 5\%$, $\Delta\lambda \approx 0.6$ à $\text{RH} = 90\%$ et qui est maximale à $\text{RH} = 52\%$: $\Delta\lambda \approx 1.0$. Le pré-traitement de la membrane est très certainement différent entre membrane commerciale et membrane reconstituée, ce qui peut expliquer cet écart.

Les propriétés de sorption de la membrane reconstituée ne sont donc pas significativement modifiée par rapport aux membranes commerciales.

2.4.3 Spectrométrie infrarouge sur la membrane reconstituée

Référence : le Nafion "séché", calcul de l'épaisseur de l'échantillon

Afin de calculer la quantité de Nafion traversée par le faisceau infrarouge, nous déterminons l'épaisseur de notre échantillon sur un *spectre référence*, mesuré pour un taux d'hydratation de 0% à température ambiante. La membrane Nafion a ainsi été soumise à un flux d'air sec à température ambiante durant 48h. Cependant nous savons [38, 40] qu'il subsiste des molécules d'eau, c'est pourquoi nous préférons le terme de Nafion "séché" plutôt que celui de Nafion "sec" pour qualifier notre état de référence.

L'épaisseur de la membrane reconstituée, que nous utilisons pour toutes les mesures de spectrométrie IR, doit être connue le plus précisément possible.

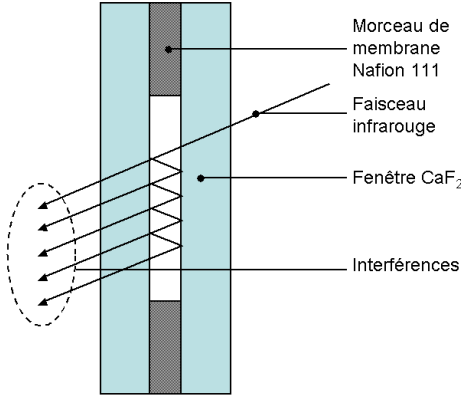


FIG. 2.23 – Dispositif de mesure interférométrique

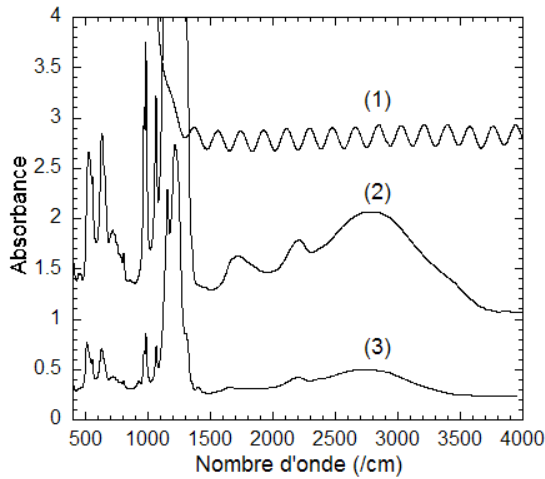


FIG. 2.24 – Spectres infrarouges utilisés pour le calcul de l'épaisseur de la membrane reconstituée, (1) Spectre d'interférences, épaisseur de la membrane Nafion 111, (2) Spectre d'absorption de la membrane Nafion 111, (3) Spectre d'absorption de la membrane Nafion reconstituée

Le calcul de l'épaisseur est mené en trois étapes.

- La première étape consiste à déterminer l'épaisseur d'une membrane Nafion 111 par mesure interférométrique (spectre (1) sur la figure 2.24). Trois morceaux de membrane sont placés entre 2 fenêtres CaF₂, à leur périphérie de manière à ce que le faisceau infrarouge ne traverse pas la membrane (figure 2.23). Le faisceau est réfléchi entre les deux fenêtres CaF₂, ce qui crée des interférences. La différence de marche vaut $\delta = 2e \cdot \cos i$ avec e l'épaisseur de la membrane et i l'angle d'incidence. Au premier ordre $\cos i = \frac{D}{x}$ avec D la distance entre le système interférentiel et le récepteur et x la position sur le récepteur. Les interférences sont constructives si $\delta = p \cdot \lambda_{IR}$, donc si $p = 2e \cdot \frac{D}{\lambda_{IR} \cdot x}$ avec p entier. Le spectre IR donne directement accès à $X = \frac{D}{\lambda_{IR} \cdot x}$. Donc en traçant p en fonction de X , la pente nous donne accès à l'épaisseur de la membrane commerciale : $27.20 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$.
- La deuxième étape est la mesure du spectre de la membrane Nafion 111 (spectre (2) sur la figure 2.24) dans les mêmes conditions de température et d'hydratation que celles posées pour la détermination de l'épaisseur. L'aire de tout pic caractéristique de la vibration CF₂ est proportionnelle à l'épaisseur de membrane traversée. Nous choisissons le pic à 655 cm^{-1} , non saturé.
- Pour la dernière étape, nous utilisons le spectre de référence (spectre (3) sur la figure 2.24) de la membrane reconstituée "séchée". Le rapport de l'épaisseur entre membrane reconstituée et membrane commerciale est égal au rapport de l'aire du pic à 655 cm^{-1} entre les spectres respectifs des deux membranes.

Nous déterminons ainsi une épaisseur pour notre échantillon à l'état "séché" de :
 $e_{\text{Nafion séché}} = 6.0 \mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$ (nous avons une erreur d'environ 5% sur le coefficient d'annulation du pic à 655 cm^{-1}).

Obtention des spectres d'hydratation

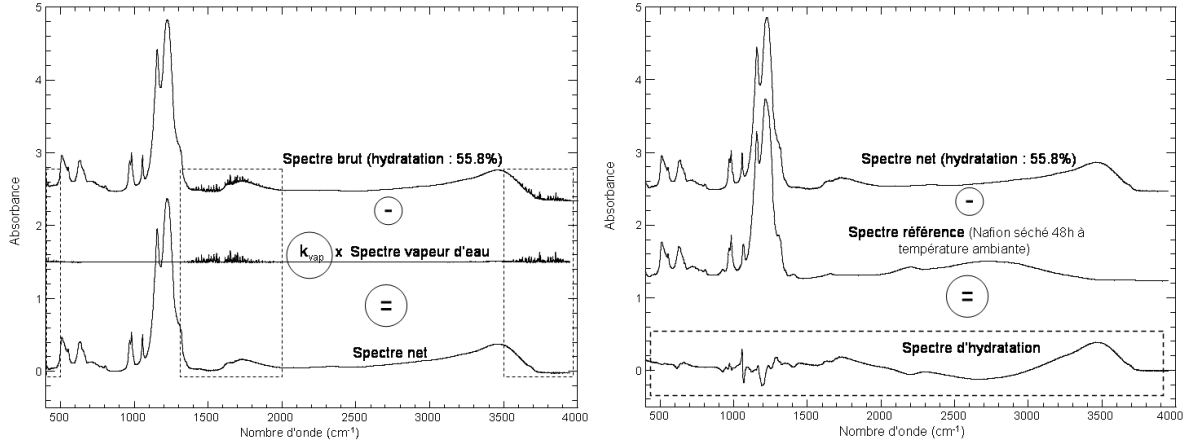


FIG. 2.25 – Mise en forme d'un spectre brut en spectre d'hydratation (membrane Nafion)

Le faisceau infrarouge interagit avec la membrane hydratée et avec la vapeur d'eau de l'air humidifié qui balaie la cellule d'hydratation. La mesure donne un spectre, nommé *spectre brut*.

Le spectre de vapeur d'eau est nettement visible et très bien identifié sur le spectre brut (figure 2.25). Il peut être retranché en conservant un rapport signal sur bruit identique.

Nous utilisons un spectre de référence mesuré pour une vapeur d'eau saturée à la température T_0 . Dans ce cas, la pression de vapeur d'eau est connue et donnée par : $P_{H_2O} = P_{sat}(T_0)$, la pression de saturation à la température T_0 .

Nous annulons les bandes de vapeur d'eau sur le spectre brut par l'opération 2.14. Le spectre obtenu à partir du spectre brut auquel a été retranché la vapeur d'eau est nommé *spectre net* (figure 2.25).

$$\begin{aligned} \text{Spectre net} &= \text{Spectre brut} \\ &\quad - k_{vap} \cdot \text{Spectre référence de vapeur d'eau} \end{aligned} \quad (2.14)$$

k_{vap} est le coefficient d'annulation du spectre de vapeur d'eau sur le spectre brut. Cette opération nous permet de calculer le taux d'hydratation RH auquel est soumis la membrane. Ce taux est donné par :

$$RH = k_{vap} \cdot \frac{P_{sat}(T_0)}{P_{sat}(T)} \quad (2.15)$$

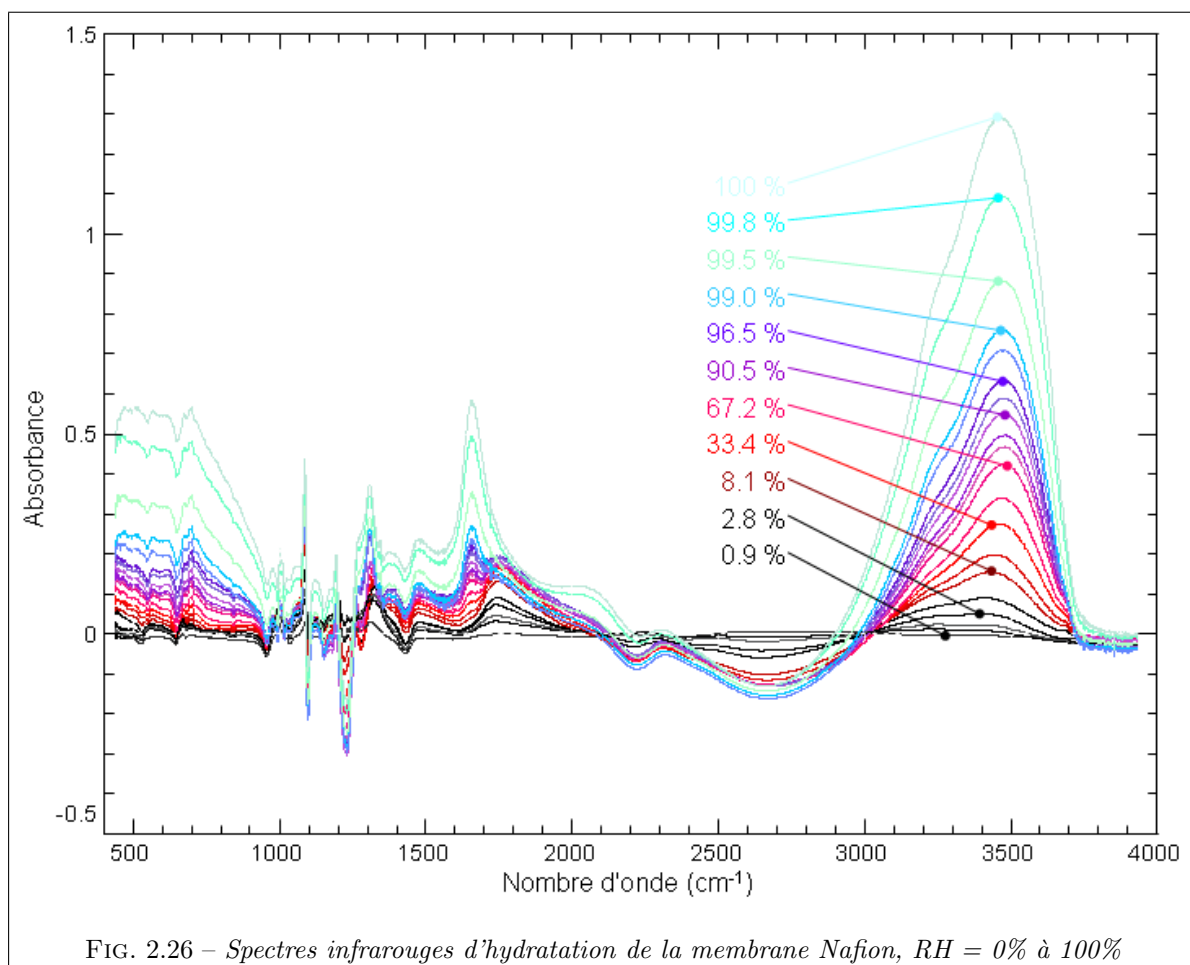
$P_{sat}(T)$ est la pression de saturation à la température T de l'expérience. Cette température est obtenue par un thermocouple Chrome-Alumel qui vient mesurer T dans la cellule d'hydratation (figure 2.4.1). Le taux d'hydratation RH est donc calculé à posteriori.

Afin d'isoler les seules bandes caractéristiques des interactions eau-polymère, il est fréquent de soustraire le spectre de nafion "séché" aux spectres nets précédemment établis. Le spectre ainsi obtenu (équation 2.16) est appelé *spectre d'hydratation* (figure 2.25).

$$\begin{aligned} \text{Spectre d'hydratation} &= \text{Spectre net} \\ &\quad - \text{Spectre référence de Nafion "séché"} \end{aligned} \quad (2.16)$$

La figure 2.25 résume les trois étapes pour passer du spectre brut au spectre d'hydratation.

Nous obtenons ainsi 40 spectres d'hydratation, avec un taux d'hydratation RH qui varie de 0% à 100% (figure 2.26).



2.4.4 Attribution des bandes d'absorption

Avant de déterminer les spectres de base, nous identifions toutes les bandes d'absorption qui composent les spectres d'hydratation.

La synthèse de la littérature, présentée précédemment, est une base solide que nous précisons en étudiant l'effet de l'hydratation sur les bandes d'absorption.

Nous décrivons tout d'abord le spectre à l'état "séché" et le spectre de première hydratation (différence entre le spectre à 0.9% et le spectre à 0% d'hydratation). Certains bandes ne sont pas attribuées.

Nous nous aidons alors des bandes connues et les comparons aux bandes non attribuées qui ont la même évolution avec l'hydratation.

Description du spectre du Nafion séché sous air sec à température ambiante

Le spectre du Nafion "séché" est représenté sur la figure 2.27. Nous pouvons distinguer trois types de bandes d'absorption qui sont dues au squelette CF_2 , à la chaîne pendante, ou aux molécules d'eau et au proton.

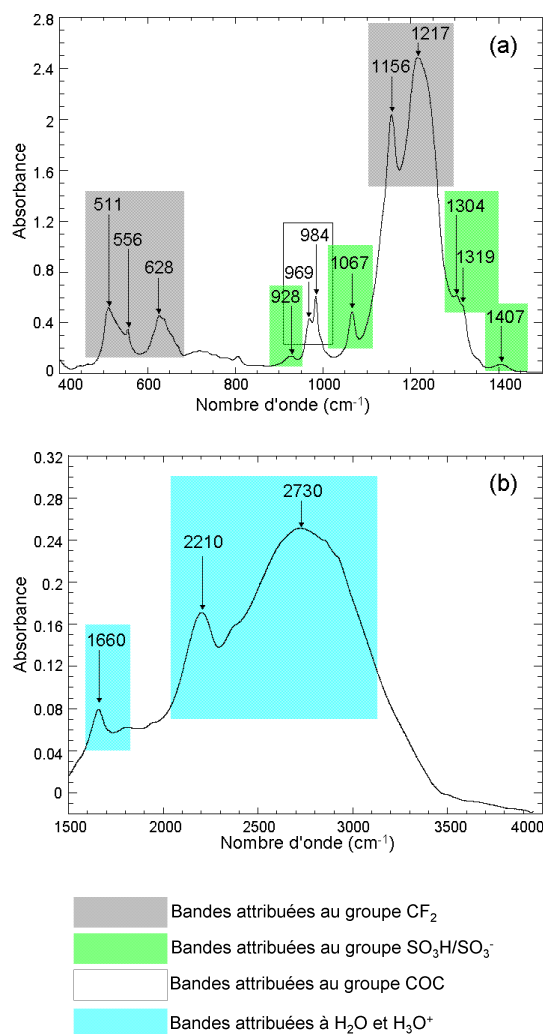


FIG. 2.27 – Spectre infrarouge du Nafion "séché" (soumis à un flux d'air sec à température ambiante durant 48h). Le spectre est scindé en deux figures afin d'étirer l'échelle en absorbance sur le domaine 1500-4000 cm^{-1}

Bandes attribuées au squelette CF_2 Deux bandes intenses apparaissent à 1156 et 1217 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations symétrique et antisymétrique C-F du groupe CF_2 .

Notons que certaines vibrations peuvent être cachées par ces valeurs intenses d'absorbance : elongation antisymétrique COC (1000-1200 cm^{-1}) ou elongation symétrique S=O de SO_3H (1200 cm^{-1}).

D'autres bandes dues au squelette sont visibles à 511 cm^{-1} (déformation CF_2), 556 cm^{-1} (twisting CF_2), 628-638 cm^{-1} (wagging CF_2).

Bandes attribuées au groupe sulfoné $\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$ Les deux bandes à 928 et 1407 cm^{-1} sont respectivement associés aux vibrations d'elongation S-O et d'elongation antisymétrique S=O de SO_3H . La bande à 1067 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'elongation symétrique S=O de SO_3^- .

Deux épaulements sont observables sur la bande intense CF_2 , à 1304 et 1319 cm^{-1} , tous les deux étant probablement dus à la vibration d'elongation antisymétrique S=O de SO_3^- .

Bande attribuée au groupe éther COC La présence du groupe COC est signalée par sa vibration d'elongation symétrique, située à 969-984 cm^{-1} selon que le groupe est soumis ou non à une liaison H.

Bandes attribuées à l'eau et l'ion hydronium

La bande à 1661 cm^{-1} est sans doute due à la vibration de déformation de H_2O (1630 cm^{-1} d'après la littérature) ou de H_3O^+ (1720 cm^{-1} d'après la littérature).

Les bandes larges autour de 2210 et 2730 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'elongation de l'ion hydronium.

Comme nous l'avons constaté dans la littérature, il subsiste des groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+ dans le Nafion "séché" (flux d'air sec à température ambiante durant 48h). Afin de désorber un maximum de molécules d'eau, nous augmentons la température de la cellule jusqu'à 83°C. Nous étudions les changements observés sur le spectre différence entre le Nafion séché à 83°C et le Nafion séché à température ambiante.

Ensuite nous calculons le spectre $S[0.9-0\%]$ (figure 2.28), défini par la différence entre le spectre du Nafion soumis à la plus petite hydratation que nous avons générée (0.9%) et le spectre référence. Nous observons ainsi le comportement des bandes d'absorption lors de l'absorption des premières molécules d'eau dans la membrane.

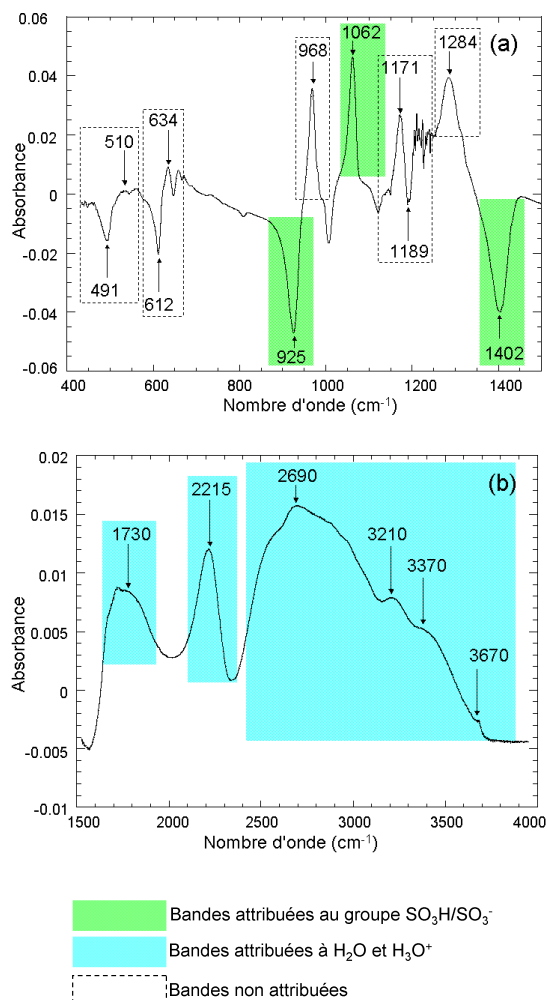
Description du spectre S[0.9-0%] (spectre du Nafion à 0.9% d'hydratation dont a été retranché le spectre référence)

FIG. 2.28 – Spectre infrarouge S[0.9-0%] (différence entre le spectre à 0.9% d'hydratation et le spectre référence). Échelle en absorbance étirée sur le domaine 1500-4000 cm^{-1}

Nous observons un spectre différence, qui ne fait donc apparaître que les bandes qui ont évolué avec l'hydratation.

Les bandes positives correspondent soit à l'apparition de nouveaux groupes : H_2O , SO_3^- et H_3O^+ , soit au déplacement d'une bande de vibrations d'un groupe, dû à la création d'une liaison hydrogène. Le déplacement crée également une bande négative toute proche, correspondant à ce même groupe sans liaison H. Une bande négative peut aussi caractériser la disparition d'un groupe, en l'occurrence le groupe SO_3H .

Plusieurs bandes peuvent être facilement attribuées d'après la littérature :

- Les bandes négatives à 925 cm^{-1} et 1402 cm^{-1} sont associées à la disparition du groupe SO_3H tandis que l'apparition du groupe SO_3^- est mise en évidence par la bande positive à 1062 cm^{-1} .
- Les bandes positives à 1730, 2215 et la bande large 2400-3600 cm^{-1} caractérisent l'absorption d'eau et la présence de l'ion hydronium H_3O^+ .

Il reste de nombreuses bandes non attribuées sur le spectre différence S[0.9-0%], notamment à faible nombre d'ondes ($\leq 1400 \text{ cm}^{-1}$) avec les bandes positives à 510, 634, 968, 1171 et 1284 cm^{-1} et les bandes négatives à 491, 612 et 1189 cm^{-1} .

Nous voulons associer chaque bande à la vibration d'un groupe constitutif du Nafion. Nous prenons une bande connue. Les bandes qui évoluent dans un sens identique sont probablement associées au même groupe. A partir de cette hypothèse, nous pouvons définir plusieurs ensembles de bandes :

- L'ensemble de bandes I comprend les bandes 968, 1062 et 1284 cm^{-1} , qui sont toutes positives sur le spectre S[0.9-0%]. Cet ensemble est probablement associé au groupe SO_3^- .
- L'ensemble de bandes II est défini par les bandes 491, 612, 925 et 1402 cm^{-1} , qui sont toutes négatives sur le spectre S[0.9-0%]. Cet ensemble est probablement associé au groupe SO_3H .
- L'ensemble de bandes III est constitué des bandes 1730, 2215 et 2690 cm^{-1} et des épaulements situés vers 3210, 3370 et 3675 cm^{-1} . Il est situé dans le domaine de vibrations des molécules H_2O et H_3O^+ .
- L'ensemble de bandes IV sont les bandes dérivées situées vers 985, 1155, 1180 et 1235 cm^{-1} , probablement dues à l'hydratation du groupe COC et du squelette CF_2 .

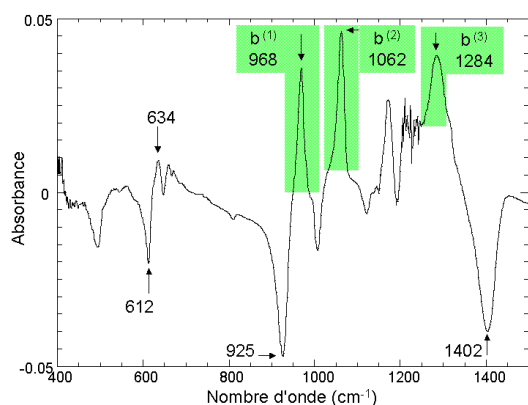
Ensemble de bandes I : 968, 1062 et 1284 cm^{-1} 

FIG. 2.29 – Bandes $b^{(1)}$, $b^{(2)}$ et $b^{(3)}$ sur le spectre S[0.9-0.9%] (représenté en totalité figure 2.28)

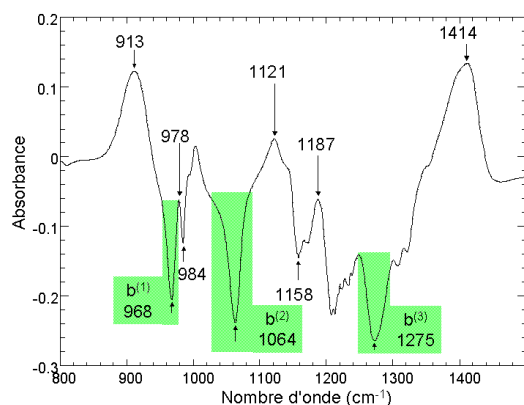


FIG. 2.30 – Comportement des bandes $b^{(1)}$, $b^{(2)}$ et $b^{(3)}$ avec le séchage : spectre de séchage à 83°C (différence entre le spectre du Nafion soumis à un flux d'air sec à 83°C et le spectre référence)

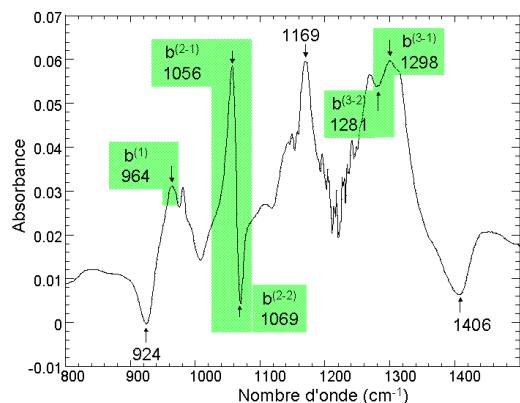


FIG. 2.31 – Comportement des bandes $b^{(1)}$, $b^{(2)}$ et $b^{(3)}$ avec l'hydratation : spectre S[1.8-0.9%] (différence entre le spectre à 1.8% d'hydratation et le spectre à 0.9% d'hydratation)

Les bandes mesurées sur le spectre S[0.9-0.9%] à 968, 1062 et 1284 cm^{-1} sont nommées respectivement : $b^{(1)}$, $b^{(2)}$ et $b^{(3)}$ (figure 2.29).

Connaissant l'attribution de la bande $b^{(2)}$: 1062 cm^{-1} à la vibration d'élongation symétrique S=O de SO_3^- , nous associons les vibrations $b^{(1)}$ et $b^{(3)}$ au même groupe.

Les bandes $b^{(1)}$, $b^{(2)}$ et $b^{(3)}$ sont bien visibles sur le spectre de séchage à 83°C et se situent respectivement à 968, 1064 et 1275 cm^{-1} (figure 2.30).

Les trois bandes sont négatives, signe de disparition du groupe SO_3^- . Le séchage à haute température entraîne la désorption des molécules d'eau encore contenues dans la membrane et le décalage vers la gauche de la réaction $\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$, donc la transformation des SO_3^- en SO_3H .

Sur le spectre S[1.8-0.9%] (figure 2.31), la bande $b^{(2)}$ se décompose en une bande dérivée : positive à 1056 cm^{-1} ($b^{(2-1)}$) et négative à 1069 cm^{-1} ($b^{(2-2)}$). Cette bande dérivée est caractéristique d'un décalage en fréquence de la vibration, qui est du soit à la création de liaisons H sur le groupe SO_3^- , soit à la variation de la force de la liaison H déjà existante. Cette seconde hypothèse est plus probable puisque lors de la création du groupe SO_3^- , il se crée un groupe H_3O^+ lié par une liaison H à SO_3^- . Ainsi nous associons le groupe $\text{SO}_3^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$ à la bande à 1069 cm^{-1} et le groupe $\text{SO}_3^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ à la bande à 1056 cm^{-1} .

Cette modification est beaucoup plus difficile à observer sur les bandes $b^{(1)}$ et $b^{(3)}$.

La bande $b^{(1)}$ est située à 968 cm^{-1} . Sur les spectres d'hydratation croissante, nous pouvons observer un décalage vers les grands nombres d'ondes. L'effet de l'hydratation est nette vers 5% d'hydratation, avec une bande positive à 972 cm^{-1} et une bande négative à 965 cm^{-1} .

La bande $b^{(3)}$ est située dans le domaine des vibrations du squelette CF_2 . Or l'absorbance due au squelette CF_2 est environ 100 fois plus importantes que celle due aux autres groupes constitutifs du polymère (figure 2.27). Ainsi, un petit déplacement de la bande d'absorption va se traduire par une forte variation sur la différence de spectres. Le décalage de fréquence engendré par une interaction, même faible, entre les molécules d'eau et le squelette va cacher les autres phénomènes, tel le décalage de la bande $b^{(3)}$.

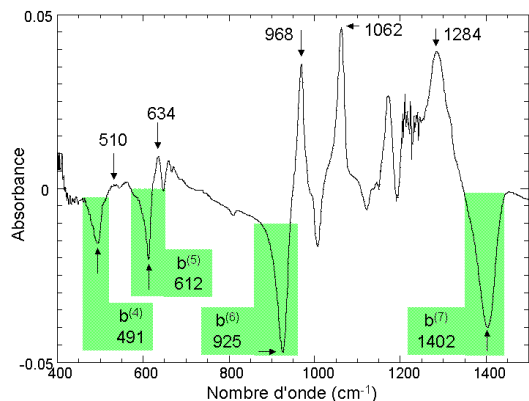
Ensemble de bandes II : 491, 612, 925 et 1402 cm^{-1}


FIG. 2.32 – Bandes $b^{(4)}$, $b^{(5)}$, $b^{(6)}$ et $b^{(7)}$ sur le spectre $S[0.9-0\%]$ (représenté en totalité figure 2.28)

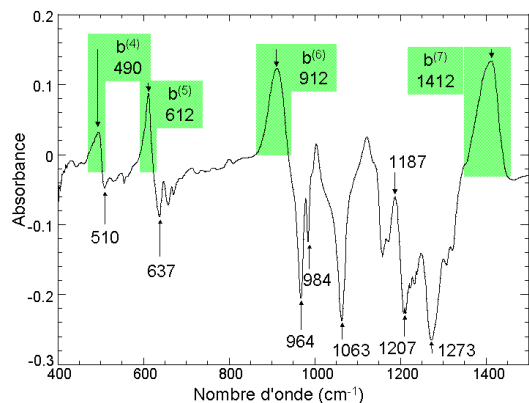


FIG. 2.33 – Comportement des bandes $b^{(4)}$, $b^{(5)}$, $b^{(6)}$ et $b^{(7)}$ avec le séchage : spectre de séchage à 83°C

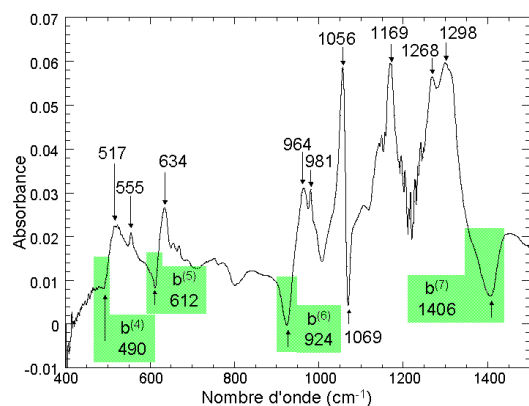


FIG. 2.34 – Comportement des bandes $b^{(4)}$, $b^{(5)}$, $b^{(6)}$ et $b^{(7)}$ avec l'hydratation : spectre $S[1.8-0.9\%]$

Sur le spectre $S[0.9-0\%]$ (figure 2.32), les 4 bandes $b^{(4)}$ (491 cm^{-1}), $b^{(5)}$ (612 cm^{-1}), $b^{(6)}$ (925 cm^{-1}) et $b^{(7)}$ (1402 cm^{-1}), sont négatives, ce qui nous incite à les attribuer toutes les 4 au groupe SO_3H , puisque ce groupe disparaît dès le début de l'hydratation.

De la même manière que précédemment, nous allons étudier l'évolution de ces bandes sur le spectre de séchage à 83°C puis sur les spectres à différentes hydratations.

Les bandes $b^{(4)}$ à $b^{(7)}$ sont toutes positives sur le spectre de séchage à 83°C (figure 2.33), ce qui signifie que de nouveaux groupes SO_3H sont apparus.

Ce constat est cohérent avec le décalage vers la gauche de la réaction $\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$, la désorption des molécules d'eau et la formation des groupes SO_3H lors de la montée en température.

Sur le spectre $S[1.8-0.9\%]$ (figure 2.34), les bandes $b^{(4)}$ à $b^{(7)}$ sont négatives. Lors de cette augmentation du taux d'hydratation, certains groupes SO_3H ont été ionisés. Si nous regardons les spectres différences suivants, nous constatons que l'intensité des bandes $b^{(4)}$ à $b^{(7)}$ s'annulent à partir du spectre $S[6.0-3.1\%]$ (différence entre les spectres à 6.0% et 3.1% d'hydratation). Cette annulation est confirmée sur tous les spectres suivants. Ce résultat est tout à fait en accord avec l'attribution donnée à ces bandes. Les groupes sulfoniques SO_3H sont ionisés dès le début de l'hydratation. Les bandes d'absorption associées sont de plus en plus négatives sur les spectres d'hydratation mais rapidement (RH de l'ordre de 3%) elles n'évoluent plus puisque tous les groupes ont été ionisés.

Attributions des bandes $b^{(1)}$ à $b^{(7)}$

Nous avons attribué les bandes $b^{(1)}$ à $b^{(3)}$ au groupe sulfonate SO_3^- et les bandes $b^{(4)}$ à $b^{(7)}$ au groupe SO_3H .

La bande dérivée $b^{(2)}$ a une amplitude très intense comparée aux bandes dérivées $b^{(1)}$ et $b^{(3)}$. La vibration associée à $b^{(2)}$ est donc beaucoup plus sensible à la liaison H. Cela nous donne une indication quant à la nature des vibrations :

- $b^{(2)}$ est attribué à l'élongation S-O^- , très sensible à l'hydratation.
- $b^{(1)}$ et $b^{(3)}$ sont dues aux élongations symétriques et antisymétriques O=S=O , moins sensibles à l'hydratation.

L'analyse infrarouge de l'hydratation des polyimides sulfonés a fait apparaître une vibration d'élongation C-S vers 600 cm^{-1} dans le cas du groupe SO_3H et 630 cm^{-1} dans le cas du groupe SO_3^- [87].

Nous attribuons donc la bande $b^{(5)}$ (612 cm^{-1}) à la vibration d'élongation C-S. La bande $b^{(4)}$, située à une fréquence plus faible (491 cm^{-1}), est probablement due à la vibration de déformation C-S-O. Il existe le pendant de ces deux bandes pour le groupe SO_3^- , respectivement à 635 et 510 cm^{-1} comme nous pouvons le voir sur les spectres de première et deuxième hydratation, mais aussi sur le spectre de séchage à 83°C .

La bande $b^{(6)}$ (925 cm^{-1}) est attribuée à l'élongation S-OH, comme indiquée dans la littérature.

En revanche, nous ne suivons pas la littérature pour attribuer la bande $b^{(7)}$ (1405 cm^{-1}). Cette bande est située dans le domaine des vibrations de déformation du type X-O-H telles : H-O-H (1640 cm^{-1}), C-O-H (acide carboxylique : 1400 cm^{-1}), C-O-H (alcool : $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) [67]. Nous attribuons donc $b^{(7)}$ à la vibration de déformation S-O-H.

Nous n'avons pas déterminé les vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique S=O . Ces vibrations sont situées dans le domaine d'élongation CF_2 et sont donc probablement cachées par les absorbances de ces dernières.

Les bandes $b^{(1)}$ à $b^{(7)}$ ont été attribuées et permettent de reconstituer un scénario d'hydratation de SO_3H en SO_3^- . La figure 2.35 résume ce scénario et lui associe les valeurs des bandes d'absorption.

Il est intéressant de noter que le groupe SO_3H est entièrement dissocié dès un taux d'hydratation de 3%. Les groupes SO_3^- continuent à interagir avec les molécules d'eau supplémentaires à chaque augmentation du taux d'hydratation jusqu'à de fortes hydratations.

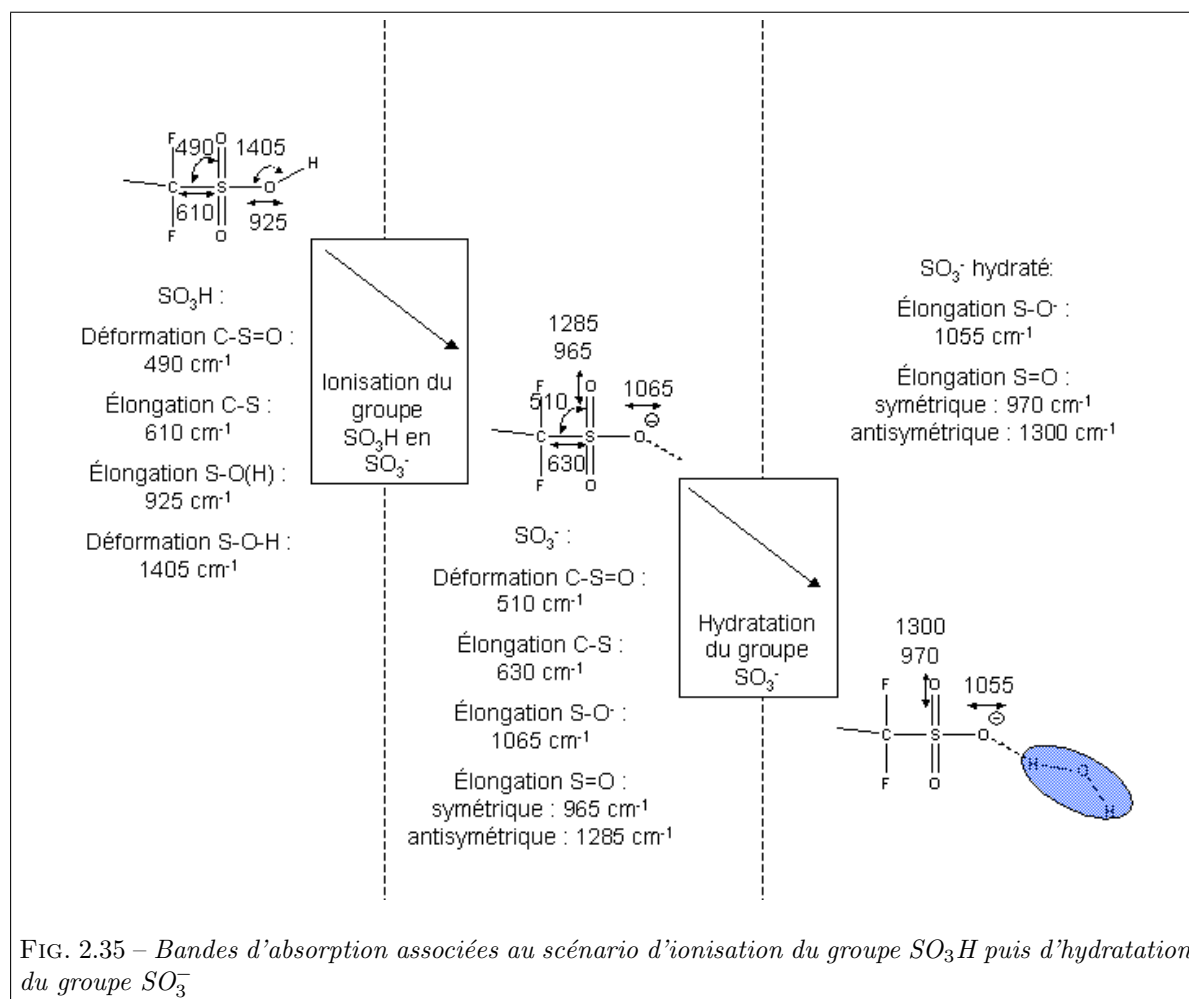


FIG. 2.35 – Bandes d'absorption associées au scénario d'ionisation du groupe SO₃H puis d'hydratation du groupe SO₃⁻

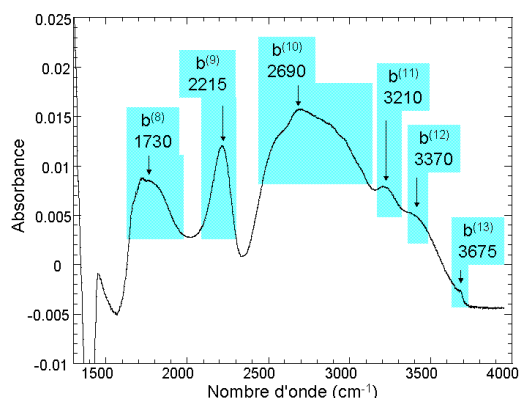
Ensemble de bandes III : 1730, 2215, 2690 cm^{-1} et 3210, 3370 et 3675 cm^{-1}


FIG. 2.36 – Bandes $b^{(8)}$, $b^{(9)}$, $b^{(10)}$, $b^{(11)}$, $b^{(12)}$ et $b^{(13)}$ sur le spectre $S[0.9-0\%]$ (représenté en totalité figure 2.28)

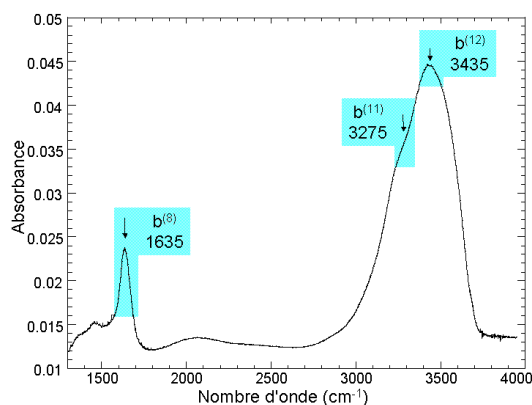


FIG. 2.37 – Bandes $b^{(8)}$, $b^{(11)}$ et $b^{(12)}$ sur un spectre à haute hydratation (différence entre le spectre à 97.5% d'hydratation et le spectre à 96.4% d'hydratation)

La bande large à 1730 cm^{-1} ($b^{(8)}$) est associée à la vibration de déformation de l'ion hydronium H_3O^+ hydraté par une ou plusieurs molécules H_2O .

Le domaine de nombre d'ondes au-delà de 2000 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation de la molécule H_2O et aux vibrations d'élongation de l'ion H_3O^+ (figure 2.36).

L'interprétation de ces bandes est complexe. Nous avons vu que l'ion hydronium ne peut pas être décrit par un unique spectre. Il existe plusieurs états d'hydratation $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, donc une multitude de spectres [76]. De même il faut faire la distinction entre molécules d'eau situées dans la sphère d'influence de H_3O^+ ou de SO_3^- et molécules d'eau sans interaction avec les groupes ioniques [41]. Il existe un troisième type d'eau, défini par les molécules H_2O en interaction avec le squelette CF_2 .

Nous observons tout d'abord la différence entre deux spectres à une hydratation de 97% environ (figure 2.37).

A un tel taux d'hydratation, tous les groupes ioniques H_3O^+ et SO_3^- ont été formés puis complètement hydratés. Les seules bandes positives sont dues à l'ajout de molécules d'eau qui ne vont pas ressentir les effets des groupes ioniques. Elles peuvent alors interagir avec les molécules d'eau déjà présentes ou avec le squelette CF_2 . Les deux bandes positives à 1635 et 3435 cm^{-1} et l'épaule à 3275 cm^{-1} qui apparaissent sur le spectre sont alors caractéristiques de ces deux types d'eau.

Sur le spectre $S[0.9-0\%]$, nous choisissons d'associer la bande $b^{(13)}$ (3675 cm^{-1}) à la vibration d'élongation O-H d'une molécule H_2O dont les liaisons OH ne créent pas de liaisons H. Les bandes $b^{(12)}$ (3370 cm^{-1}) et $b^{(11)}$ (3210 cm^{-1}) sont respectivement attribuées à H_2O en interaction avec CF_2 et à H_2O de type eau "bulk", en interaction avec d'autres molécules H_2O .

La bande $b^{(8)}$ (1730 cm^{-1}) est alors composée d'au moins deux contributions : la bande de déformation H-O-H de H_2O "bulk" et la bande de déformation H-O-H de H_2O en interaction avec H^+ , sous la forme H_3O^+ .

Nous attribuons enfin les bandes $b^{(9)}$ (2215 cm^{-1}) et $b^{(10)}$ (2690 cm^{-1}) du spectre $S[0.9-0\%]$ aux vibrations d'élongation O-H de l'ion hydronium H_3O^+ hydraté par une ou plusieurs molécules d'eau.

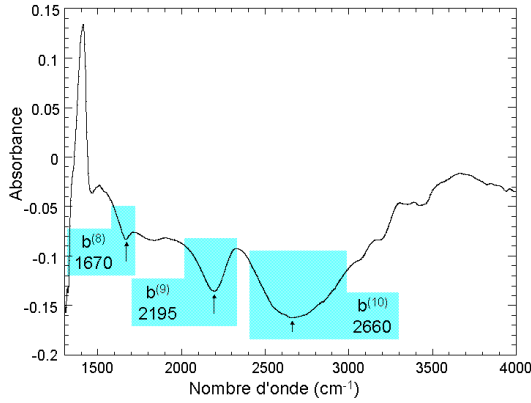


FIG. 2.38 – Comportement des bandes $b^{(8)}$, $b^{(9)}$, $b^{(10)}$, $b^{(11)}$, $b^{(12)}$ et $b^{(13)}$ avec le séchage : spectre de séchage à 83°C

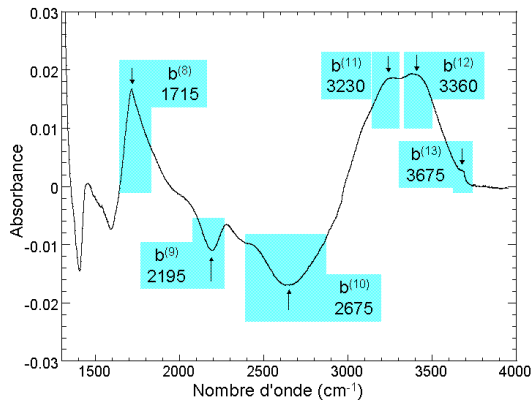


FIG. 2.39 – Comportement des bandes $b^{(8)}$, $b^{(9)}$, $b^{(10)}$, $b^{(11)}$, $b^{(12)}$ et $b^{(13)}$ avec l'hydratation : spectre S[1.8-0.9%]

Sur le spectre de séchage à 83°C (figure 2.38), les bandes $b^{(8)}$, $b^{(9)}$ et $b^{(10)}$ sont négatives et situées respectivement à 1670, 2195 et 2660 cm^{-1} .

Lors du séchage à 83°C, les ions H_3O^+ et les groupes ioniques SO_3^- disparaissent et créent des groupes sulfoniques SO_3H et des molécules H_2O (déplacement vers la gauche de la réaction $\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$). Ces dernières désorbent puis s'évaporent, nous n'observons aucune vibration due à une eau sans interaction avec les groupes ioniques.

Les bandes à 2200 et 2675 cm^{-1} sont négatives sur le spectre S[1.8-0.9%] (figure 2.39), ce qui signifie que les ions H_3O^+ "disparaissent". Ce constat se répète sur les spectres différences suivants jusqu'à un taux d'hydratation d'environ 60-70%. Nous proposons un mécanisme d'hydratation tenant compte de ce résultat expérimental.

L'hypothèse la plus probable est l'apparition d'un ion de type Zundel H_5O_2^+ . Nous avons vu que les bandes caractéristiques d'un tel ion avaient été étudiées Headrick *et al* [76]. Les auteurs ont montré que la vibration d'élongation $\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$ est d'énergie beaucoup plus faible que les élongations habituelles. D'après eux, elle est caractérisée par une bande située vers 1100 cm^{-1} .

Nous associons la vibration d'élongation $\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{O}$ à la bande positive à 1370 cm^{-1} , qui apparaît sur le spectre différence entre le spectre à 3.1% d'hydratation et le spectre à 2.8% d'hydratation. La différence entre 1100 et 1370 cm^{-1} est probablement due à l'environnement de H_5O_2^+ . Cet ion est soumis à de nombreuses interactions dans le Nafion alors qu'il était en phase gazeuse dans les travaux de Headrick *et al* [76].

Notons que la bande $b^{(8)}$ reste positive sur le spectre S[1.8-0.9%] alors même que les ions H_3O^+ se transforment en ions H_5O_2^+ . Pour que ce scénario convienne, nous ferons l'hypothèse que la déformation $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ de l'ion H_3O^+ et de l'ion H_5O_2^+ est associée à la même bande de vibration : $b^{(8)}$ vers 1730 cm^{-1} .

Deux fois plus de molécules d'eau sont impliquées dans un ion H_5O_2^+ que dans un ion H_3O^+ . Ainsi la transformation des ions H_3O^+ en ions H_5O_2^+ aurait pour effet d'augmenter l'intensité de la bande $b^{(8)}$, ce qui correspond bien à une bande positive sur le spectre différence S[1.8-0.9%].

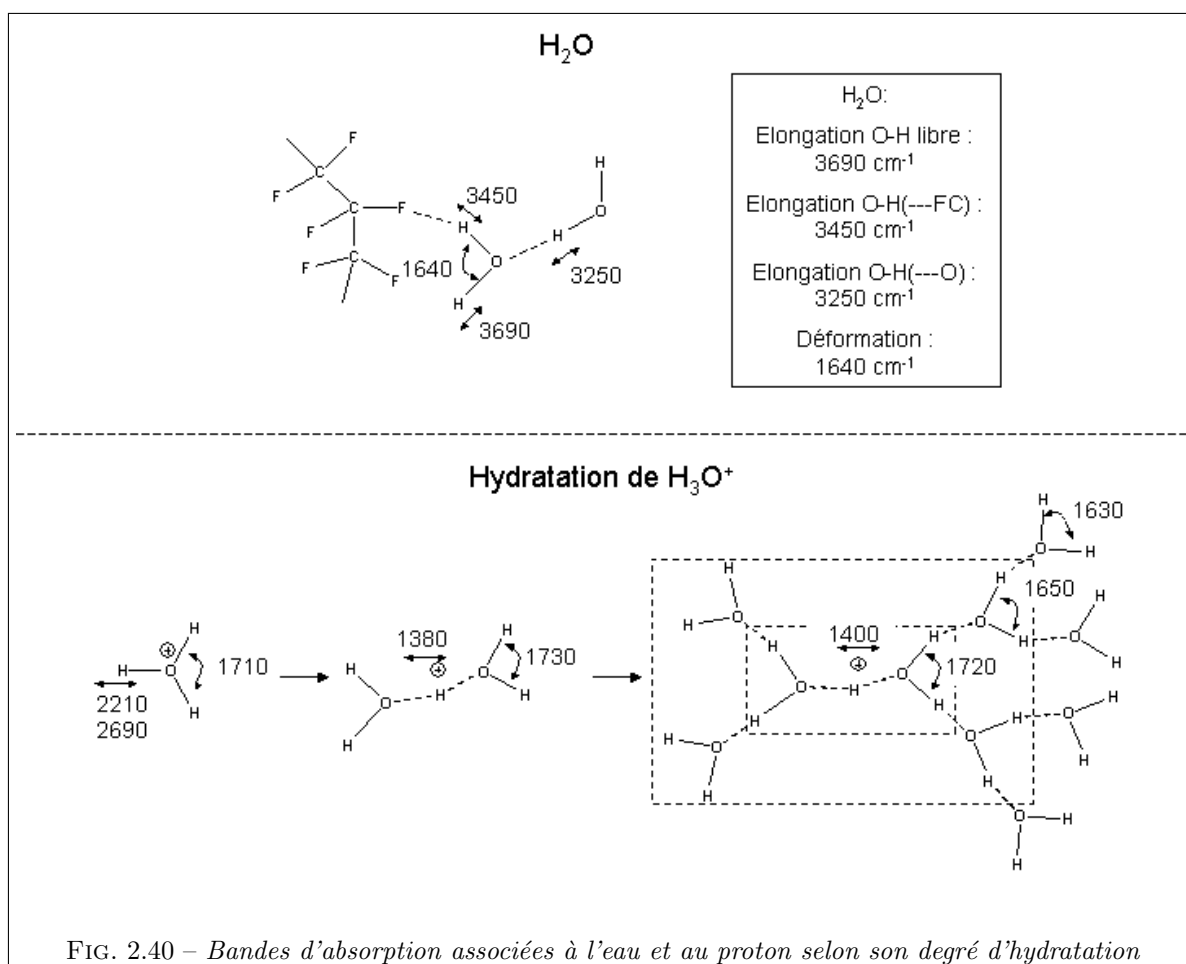
Attributions des bandes $b^{(8)}$ à $b^{(13)}$

La bande $b^{(8)}$ définie par une bande large vers 1730 cm^{-1} sur le spectre S[0.9-0%] est en réalité composée d'une contribution de déformation HOH de l'eau "bulk" vers 1640 cm^{-1} et d'une contribution eau de déformation HOH de H_3O^+ vers 1730 cm^{-1} . Ces deux contributions sont nettement visibles à partir du spectre S[6.0-3.1%].

Nous avons attribué les bandes $[b^{(11)}, b^{(12)}, b^{(13)}]$ et $[b^{(9)}, b^{(10)}]$ respectivement aux vibrations d'élongation de H_2O et aux vibrations d'élongation de H_3O^+ .

Nous avons du faire évoluer le scénario d'hydratation afin d'expliquer les valeurs négatives de l'intensité des bandes $b^{(9)}$ et $b^{(10)}$ dès le spectre S[1.8-0.9%]. Nous avons ainsi proposé la transformation des ions hydronium H_3O^+ en ions Zundel H_5O_2^+ lors de l'hydratation. Cet ion est caractérisé par une vibration d'élongation située vers 1370 cm^{-1} .

En nous inspirant de la littérature [41, 76], nous proposons des valeurs approchées pour les vibrations de déformation et d'élongation d'une molécule d'eau selon sa position par rapport au proton. Ces résultats sont résumés sur la figure 2.40.



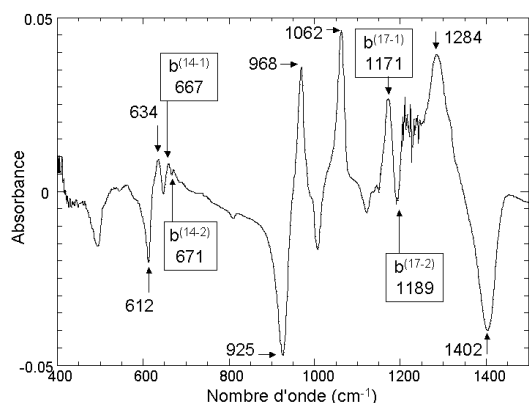
Ensemble de bandes IV : bandes dérivées situées vers 985, 1155, 1180, 1235 cm^{-1}


FIG. 2.41 – Bandes restantes à attribuer sur le spectre $S[0.9-0\%]$ (représenté en totalité figure 2.28)

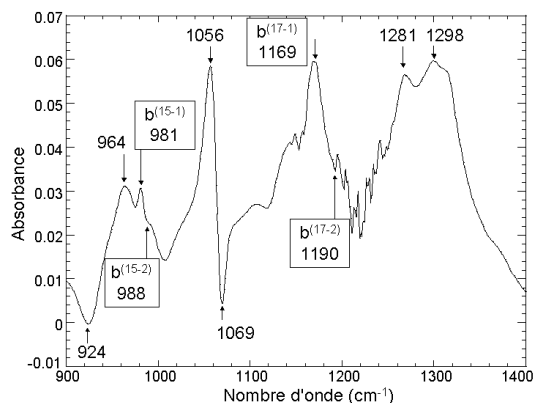


FIG. 2.42 – Position des bandes $b^{(14-1)}$ à $b^{(18-2)}$ sur le spectre $S[1.8-0.9\%]$

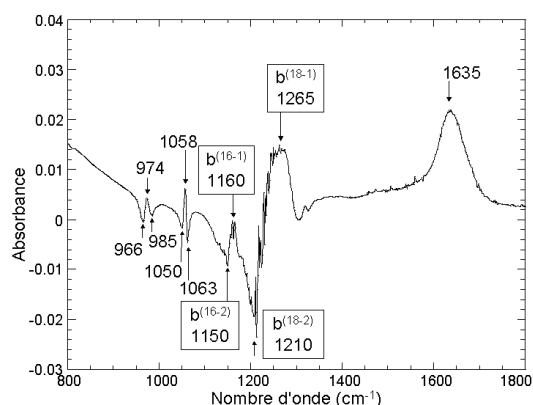


FIG. 2.43 – Position des bandes $b^{(15-1)}/b^{(15-2)}$ et $b^{(16-1)}/b^{(16-2)}$ sur le spectre différence $S[93.8-86.2\%]$

Plusieurs bandes n'ont pas été attribuées sur les spectres différences. Les groupes associés à ces bandes sont le squelette CF_2 et le groupe COC situé sur la chaîne pendante. L'hydratation de ces groupes a pour effet de déplacer leurs bandes de vibration. Sur les spectres différences, les bandes associées sont donc uniquement des bandes dérivées.

Sur le spectre $S[0.9-0\%]$ (figure 2.41), nous pouvons distinguer deux bandes dérivées très fines : $667/671 \text{ cm}^{-1}$ et $1171/1189 \text{ cm}^{-1}$.

Dès le spectre $S[1.8-0.9\%]$ (figure 2.42) apparaît une bande dérivée $981/988 \text{ cm}^{-1}$, probablement cachée sur le premier spectre du fait du pic intense à 968 cm^{-1} .

A basse hydratation, le spectre est le résultat d'une somme de plusieurs bandes dues à l'ionisation des SO_3H et à l'hydratation de tous les groupes constitutifs du Nafion. Il est difficile de faire le tri pour relier chaque bande à son groupe associé.

En observant les évolutions des bandes sur les spectres différences à haute hydratation ($\text{RH} \geq 85\%$, figure 2.43), nous pouvons voir deux nouvelles bandes dérivées apparaître, respectivement à $1150/1160 \text{ cm}^{-1}$ et $1210/1265 \text{ cm}^{-1}$. Nous cherchons donc à attribuer cinq bandes dérivées, nommées par ordre croissant : $b^{(14-1)}/b^{(14-2)}$ (670 cm^{-1}), $b^{(15-1)}/b^{(15-2)}$ (985 cm^{-1}), $b^{(16-1)}/b^{(16-2)}$ (1155 cm^{-1}), $b^{(17-1)}/b^{(17-2)}$ (1180 cm^{-1}) et $b^{(18-1)}/b^{(18-2)}$ (1235 cm^{-1}).

A haute hydratation, il est raisonnable de faire l'hypothèse que seul le squelette est hydraté par les molécules d'eau supplémentaires. Sur le spectre différence $S[93.8-86.2\%]$, les deux bandes visibles sont $b^{(16-1)}/b^{(16-2)}$ et $b^{(18-1)}/b^{(18-2)}$ (figure 2.43). D'après l'hypothèse précédente, nous les associons au groupe CF_2 . La littérature nous permet de préciser leurs types de vibrations, respectivement élongation symétrique et antisymétrique du groupe FCF .

Par conséquent, nous associons les bandes restantes $b^{(14-1)}/b^{(14-2)}$, $b^{(15-1)}/b^{(15-2)}$ et $b^{(17-1)}/b^{(17-2)}$ au groupe COC . D'après les données de la littérature, nous pouvons attribuer les bandes $b^{(15-1)}/b^{(15-2)}$ et $b^{(17-1)}/b^{(17-2)}$ respectivement à l'élongation symétrique et antisymétrique du groupe COC . Nous attribuons enfin la bande $b^{(14-1)}/b^{(14-2)}$ à la vibration de déformation COC .

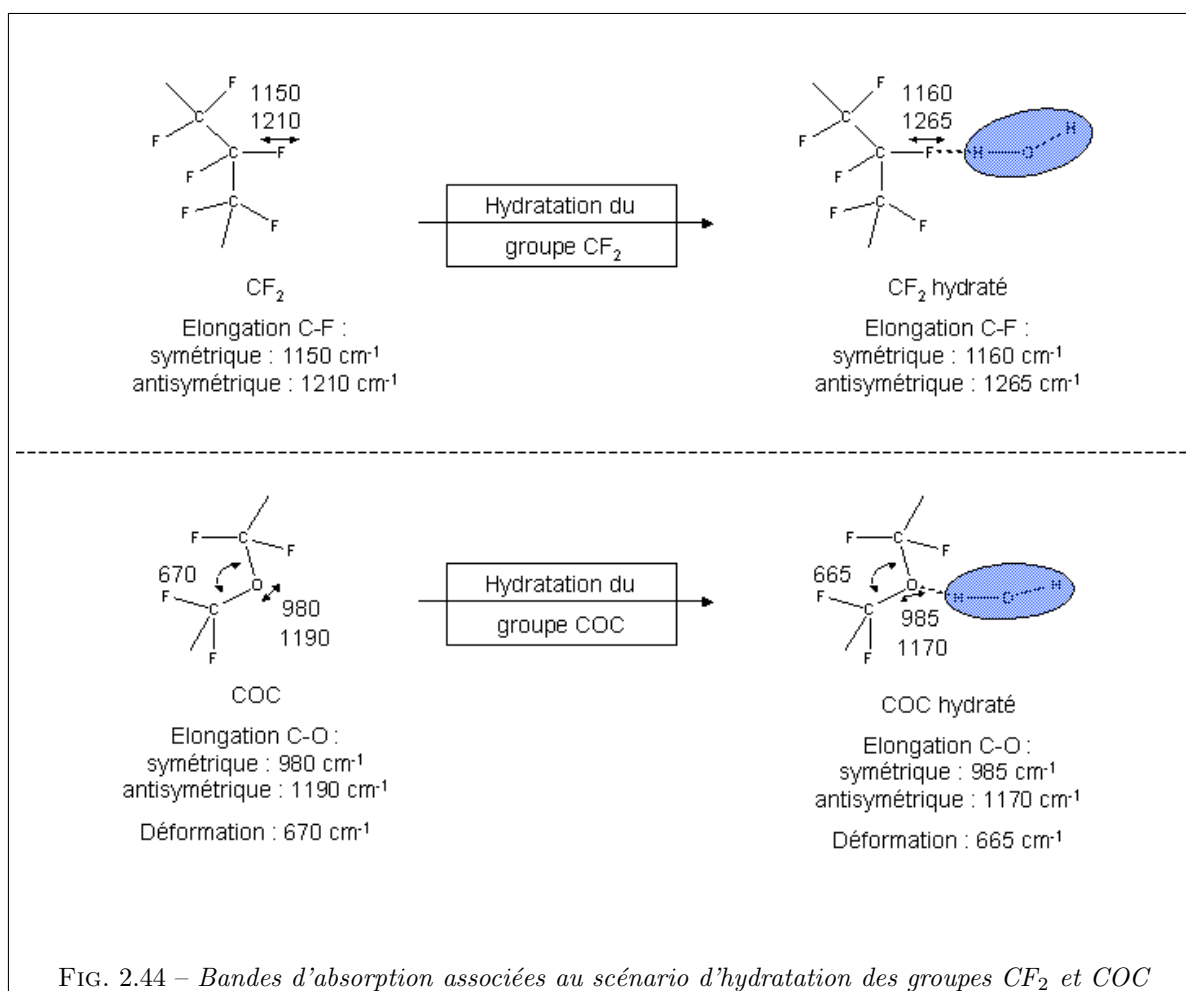
Attributions des bandes $b^{(14)}$ à $b^{(18)}$

Nous avons associé les bandes dérivées $b^{(14)}$ à $b^{(18)}$ au groupe COC de la chaîne pendante et au groupe CF_2 du squelette.

Les bandes dérivées $1150/1160\text{ cm}^{-1}$ et $1210/1265\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation symétrique et à la vibration d'élongation antisymétrique du groupe CF_2 libre puis soumis à une liaison H sur l'atome de fluor.

Les bandes dérivées $670/665\text{ cm}^{-1}$, $980/985\text{ cm}^{-1}$ et $1190/1170\text{ cm}^{-1}$ sont associées respectivement à la vibration de déformation, à la vibration d'élongation symétrique et à la vibration d'élongation antisymétrique de groupe COC, libre puis soumis à une liaison H sur l'atome d'oxygène.

La figure 2.44 représente les bandes associées au scénario d'hydratation des groupes COC et CF_2 .



Bandes d'absorption du spectre IR du Nafion hydraté

L'étude précédente nous a permis d'attribuer les bandes d'absorption aux groupes constitutifs du polymère.

Comme nous l'avons vu dans la littérature, l'ionisation des groupes SO_3H est un phénomène très bien défini sur les spectres infrarouges. Dès les premiers spectres d'hydratation, apparaissent des bandes négatives liées à SO_3H , et positives liées à SO_3^- et H_3O^+ .

Ensuite la bande dérivée vers 1060 cm^{-1} , attribuée à la liaison S-O^- du groupe ionique SO_3^- marque clairement la réorganisation des liaisons H autour de SO^- .

Un phénomène dont n'a pas fait état la littérature est la transformation manifeste au cours de l'hydratation des ions H_3O^+ en des ions H_5O_2^+ . Cette transformation est mise en évidence par la disparition des bandes à 2200 et 2675 cm^{-1} , liées à H_3O^+ . Dans le même temps, l'apparition d'une bande à 1370 cm^{-1} et la bande positive à 1720 cm^{-1} sont des preuves de la formation d'ions Zundel H_5O_2^+ , qui évoluent probablement vers des groupes ioniques $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ avec l'hydratation.

Nous pouvons maintenant préciser le début et la fin des mécanismes d'hydratation dont la signature a été identifiée sur les spectres d'hydratation : ionisation des groupes SO_3H , réorganisation des liaisons H autour de SO_3^- , transformation des ions H_3O^+ en groupes ioniques $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.

groupe	nombre d'ondes (cm^{-1})	vibration associée	influence de l'hydratation (hydratation croissante)
SO_3H	490	Déformation C-S=O	disparition de la bande
	610	Élongation C-S	disparition de la bande
	925	Élongation S-O(H)	disparition de la bande
	1405	Déformation S-O-H	disparition de la bande
SO_3^-	510	Déformation C-S=O	
	630	Élongation C-S	
	1065	Élongation S-O ⁻	décalage vers 1055 cm^{-1}
	965	Élongation S=O symétrique	décalage vers 970 cm^{-1}
	1285	Élongation S=O antisymétrique	décalage vers 1300 cm^{-1}
COC	670	Déformation COC	décalage vers 665 cm^{-1}
	980	Élongation CO symétrique	décalage vers 985 cm^{-1}
	1190	Élongation CO antisymétrique	décalage vers 1170 cm^{-1}
CF_2	1150	Élongation CF symétrique	décalage vers 1160 cm^{-1}
	1210	Élongation CF antisymétrique	décalage vers 1265 cm^{-1}
H_2O	1640	Déformation HOH	
	3250	Élongation OH(\cdots O)	
	3450	Élongation OH(\cdots FC)	
	3690	Élongation OH libre	
H_3O^+	1730	Déformation HOH	
	2200	Élongation OH	
	2675	Élongation OH	
H_5O_2^+	1730	Déformation HOH	
	1370	Élongation OH	

FIG. 2.45 – Bandes d'absorption infrarouge associées au Nafion et influence de l'hydratation d'après l'étude des spectres d'hydratation

2.4.5 Évolution des spectres, description des spectres "inter seuils"

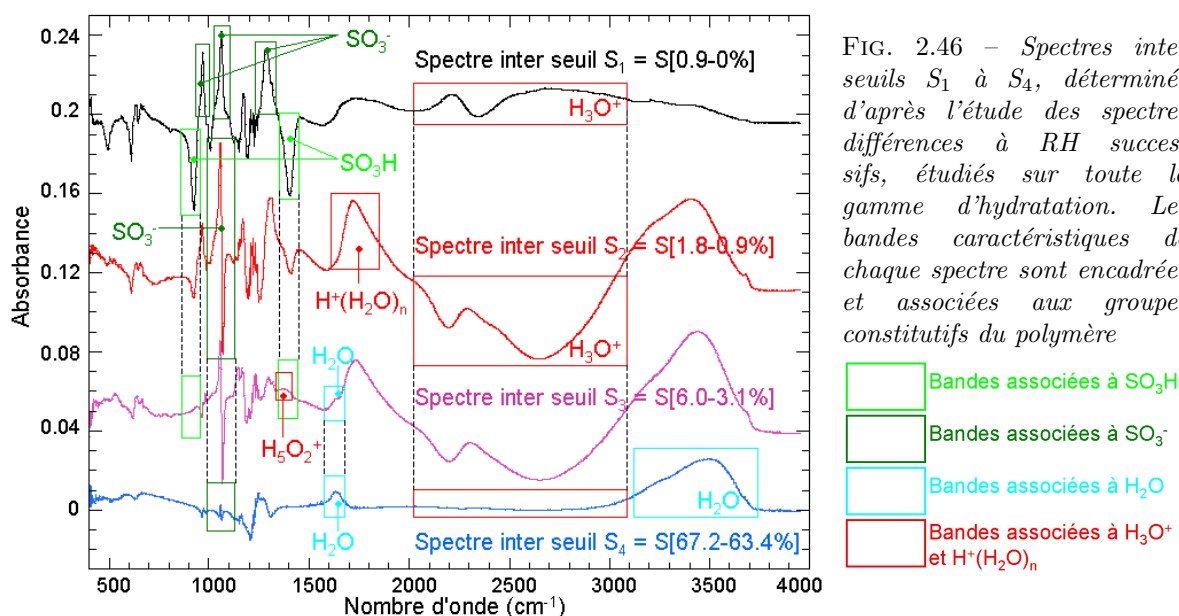
Jusqu'à présent, nous nous sommes seulement intéressés au tout début de l'hydratation. Nous voulons maintenant déterminer à quel taux d'hydratation RH les bandes d'absorption apparaissent, disparaissent ou stoppent leur évolution sur les spectres d'hydratation.

Nous étudions les *spectres différences* entre le spectre du Nafion soumis à un taux d'hydratation RH et celui du Nafion au taux d'hydratation suivant $RH' = RH + \epsilon$, pour RH variant de 0% à 100%. Si une bande n'évolue plus, elle sera nulle sur le spectre différence, ce qui simplifie sa mise en évidence.

Les spectres différences sont notés : $S[RH' - RH] = S(RH') - S(RH)$.

Le premier spectre différence $S[0.9-0\%]$ est unique. Dès $RH = 0.9\%$, le spectre différence suivant $S[1.8-0.9\%]$ ne présente plus du tout les mêmes bandes d'absorption. En revanche les spectres $S[2.1-1.8\%]$ puis $S[2.8-2.1\%]$ et $S[3.1-2.8\%]$ sont équivalents. Nous pouvons ainsi définir deux spectres caractéristiques autour de la valeur $RH = 0.9\%$: $S_1 = S[0.9-0\%]$ et $S_2 = S[1.8-0.9\%]$. Ces deux spectres sont nommés *spectres "inter seuils"* car ils évoluent très peu entre deux seuils d'hydratation.

Nous déterminons ainsi 4 valeurs seuils de RH : 0%, 0.9%, 3.1% et 63.4%, et 4 spectres inter seuils : $S_1, S_2, S_3 = S[6.0-3.1\%]$ et $S_4 = S[67.2-63.4\%]$. Ces 4 spectres sont représentés sur la figure 2.46.



Spectre inter seuils S_1

Le spectre S_1 est le seul spectre à présenter des bandes positives à 2200 et 2675 cm^{-1} . Nous avons attribués ces bandes respectivement à l'élongation symétrique et antisymétrique O-H de l'ion H_3O^+ . Entre 0 et 1% d'hydratation, il apparaît donc des ions H_3O^+ dans la membrane.

Plus exactement ce spectre caractérise l'ionisation des groupes SO_3H (bandes négatives à 490, 610, 925 et 1405 cm^{-1}) qui se transforment en groupes SO_3^- (bandes positives à 510, 630, 965, 1065, 1285 cm^{-1}) et en ions H_3O^+ (figure 2.46).

Spectre inter seuils S₂

Les bandes à 2200 et 2675 cm⁻¹ sont négatives sur le spectre S₂. Nous avons expliqué précédemment la "disparition" des ions H₃O⁺ par une transformation des ions H₃O⁺ en ions H₅O₂⁺ puis H⁺(H₂O)_n. Cette hypothèse est validée par la présence d'une bande positive à 1715 cm⁻¹ due aux molécules d'eau de type H₂O...H⁺ dans H₅O₂⁺ (figure 2.40).

Notons que l'ionisation des groupes SO₃H est toujours en cours, comme le prouve les bandes négatives à 925 et 1405 cm⁻¹, liées à la disparition des SO₃H.

Spectre inter seuils S₃

Sur le spectre S₃, les bandes à 490, 610, 925 et 1405 cm⁻¹ s'annulent (figure 2.46). Ces bandes sont associées au groupe SO₃H. L'annulation de ces bandes traduit donc le fait que les groupes SO₃H n'évoluent plus. Soit les groupes sulfoniques ont tous été ionisés, soit certains groupes sont situés dans des domaines que l'eau ne peut pas atteindre. Cependant, nous constatons que les bandes attribuées à SO₃H n'apparaissent plus sur les spectres nets (définition 2.14, page 63). Il semble donc que le spectre inter seuils S₃ soit représentatif de la fin de l'ionisation de la totalité des groupes SO₃H.

Sur ce spectre apparaît également un épaulement à 1620 cm⁻¹, attribuée à la vibration de déformation de H₂O. Cet épaulement devient une bande bien définie sur le spectre différence S[10.3-8.1%] dont l'intensité augmente plus vite que l'intensité de la bande à 1730 cm⁻¹.

Nous interprétons ce résultat expérimental en définissant deux types d'eau :

- Une eau en interaction forte avec le proton H⁺, sous la forme d'ions H₃O⁺ et H₅O₂⁺. Sa vibration de déformation H-O-H est située vers 1720 cm⁻¹. Jusqu'à 3% d'hydratation, toute l'eau absorbée est de ce type.
- Une eau plus "éloignée" du proton H⁺ et qui n'en ressent plus les effets. Sa vibration de déformation est alors celle de l'eau "bulk" : 1620 cm⁻¹. Au delà de 3%, ce type d'eau apparaît et la part de ce type d'eau à la quantité d'eau totale absorbée augmente avec l'hydratation.

Spectre inter seuils S₄

Aucune évolution n'a lieu sur toute la gamme 6%-60%. D'après l'observation des spectres différences sur cette gamme d'hydratation, il n'y a en effet ni nouvelle bande ni annulation de bande.

En revanche, sur le spectre S₄ = S[67.2-63.4%], les bandes à 2200 et 2675 cm⁻¹ deviennent pratiquement nulles (figure 2.46). Comme précédemment, cette annulation de bandes traduit la fin de la transformation des ions H₃O⁺. Tous les protons H⁺ sont probablement sous une forme du type H⁺(H₂O)_n.

Sur le spectre S₄, nous distinguons également l'annulation de la bande dérivée 1056/1063 cm⁻¹. Cette bande est attribuée à la liaison S-O⁻ et à la réorganisation de la liaison H sur cette liaison : $SO^-\cdots H_3O^+ + H_2O(1063cm^{-1}) \rightarrow SO^-\cdots H_2O\cdots H_3O^+(1056cm^{-1})$. Le fait que cette bande se maintienne sur tous les spectres différences jusqu'à 60% d'hydratation signifie que certains ions hydronium H₃O⁺ restent en interaction forte avec les groupes sulfonates jusqu'à une forte prise en eau (RH=60%, λ=9.0).

Notons que les bandes attribuées aux groupes COC et CF₂ évoluent très peu sur les spectres différences. La bande dérivée 1190/1170 cm⁻¹, caractéristique de l'hydratation de COC, s'annule en fin d'hydratation, à partir du spectre inter seuils S₄. Ce groupe ressent ainsi les effets de l'hydratation jusqu'à λ=9.0. Les molécules d'eau supplémentaires n'ont pas d'effets sur COC.

La bande dérivée 1205/1235 cm⁻¹ apparaît dès le spectre inter seuils S₂ et est présente sur tous les spectres différences jusqu'à 100% d'hydratation. Cette bande marque l'interaction entre les molécules d'eau et le squelette CF₂. Cette interaction a donc lieu sur toute la gamme d'hydratation.

Résultats extraits des spectres inter seuils

L'étude des spectres différences nous a permis de comprendre qualitativement quels mécanismes d'hydratation se déroulent dans la membrane. Nous obtenons en particulier des valeurs de RH pour lesquels certains mécanismes s'arrêtent.

Le tableau 2.47 résume les évolutions des bandes d'absorption sur les 4 spectres inter seuils.

0.1%	Ionisation SO_3H	
0.9%	Hydratation SO_3^-	
	Transformation H_3O^+ en $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$	
3.1%	Fin ionisation SO_3H	
63.4%	Fin hydratation SO_3^-	
	Fin transformation H_3O^+ en $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$	

FIG. 2.47 – Valeurs seuils de l'ionisation des SO_3H et de l'hydratation des SO_3^- et H_3O^+ d'après l'étude des spectres inter seuils

L'ionisation des SO_3H en SO_3^- et H_3O^+ débute dès les premières molécules H_2O absorbées. Ce mécanisme s'arrête très vite, dès 3% d'hydratation ($\lambda=6.0$).

Dès 1% d'hydratation, les ions H_3O^+ se transforment en ions H_5O_2^+ et plus probablement $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.

Avant 3% d'hydratation, toutes les molécules d'eau absorbées ressentent les effets des ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (vibration de déformation H-O-H située vers 1720 cm^{-1}). Ce n'est plus le cas ensuite, certaines molécules H_2O ne ressentent plus les interactions ioniques, qui sont probablement écrantées par les premières molécules H_2O .

Au delà de 3% d'hydratation, les molécules d'eau supplémentaires viennent hydrater les groupes ioniques SO_3^- au niveau de la liaison S-O⁻ et les ions H_3O^+ qui continuent à se transformer en ions $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.

Vers 60% d'hydratation ($\lambda=9.0$) tous les groupes ioniques SO_3^- et $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ont été hydratés et les molécules d'eau supplémentaires ne ressentent plus du tout les effets de ces ions.

2.4.6 Obtention des spectres de base

Les mécanismes d'hydratation évoluent souvent en même temps et se traduisent par différentes contributions sur le spectre global. Il en est de même sur les spectres inter seuils. Les bandes observées sont le résultat de plusieurs mécanismes qui agissent sur plusieurs groupes à la fois. Nous allons différencier les mécanismes principaux, ce qui nous amène naturellement à faire des opérations sur les spectres inter seuils afin de déterminer les spectres de base.

Détermination des deux premiers spectres de base

L'étude précédente sur les spectres différences $S[RH' - RH]$ nous a permis de déterminer deux spectres caractéristiques de deux mécanismes. Le spectre S_1 caractérise l'ionisation des SO_3H et le spectre S_2 représente l'hydratation des groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+ . Tous les spectres différences de $S[1.8-0.9\%]$ à $S[3.1-2.8\%]$ sont équivalents les uns aux autres à un coefficient multiplicatif près. Nous choisissons alors d'utiliser le spectre : $S[3.1-0.9\%]$, ce qui permet de réduire le rapport signal sur bruit.

Il reste sur ce spectre des bandes négatives à 490, 610, 925 et 1405 cm^{-1} attribuées à l'ionisation de SO_3H . Afin d'éliminer la contribution liée à ce mécanisme, nous retranchons le spectre $S[0.9-0\%]$ au spectre $S[3.1-0.9\%]$ en annulant les bandes attribuées à SO_3H . Ce spectre est nommé H_2 et vaut :

$$H_2 = S[3.1-0.9\%] - 0.245 \cdot S[0.9-0\%] \quad (2.17)$$

Il est très probable que l'ionisation des SO_3H en SO_3^- et H_3O^+ s'accompagne d'une hydratation des deux groupes ioniques. Nous voulons définir un spectre qui ne prend pas en compte cette hydratation, puisque celle ci est déjà définie par le spectre H_2 . Nous retranchons donc le spectre H_2 au spectre $S[0.9-0\%]$ en affinant au mieux la bande à 1062 cm^{-1} , caractéristique de l'apparition des $SO_3^- \cdots H_3O^+$. Ce spectre est nommé H_1 et vaut :

$$H_1 = S[0.9-0\%] - 0.39 \cdot H_2 \quad (2.18)$$

Nous avons obtenu deux spectres de base décorréliées, dont les bandes caractéristiques sont bien distinctes et qui représentent à ce titre des mécanismes précis. H_1 caractérise le mécanisme d'ionisation SO_3H en $SO_3^- \cdots H_3O^+$ sans aucune autre interaction, et H_2 est la signature du mécanisme d'hydratation des groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+ tel que : $SO^- \cdots H_3O^+ + H_2O \rightarrow SO^- \cdots H_2O \cdots H_3O^+$ et $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_5O_2^+$.

Détermination des spectres de base à plus haute hydratation

Nous éliminons les contributions dues aux deux mécanismes définis par H_1 et H_2 sur les spectres différences. La contribution H_1 est signalée par deux bandes négatives à 925 et 1405 cm^{-1} qu'il suffit d'annuler. Cette contribution est nulle dès le spectre $S[6.0-3.1\%]$. A partir de 3% d'hydratation, nous décomposons donc les spectres différences uniquement sur H_2 . Pour cela, nous annulons la bande dérivée 1055/1065 cm^{-1} .

A partir d'environ 10% d'hydratation, il apparaît un reste qui semble être une nouvelle transformation des ions H_3O^+ . Ce reste se répète jusqu'à 90% d'hydratation sur tous les spectres différences dont on a retranché la contribution H_2 . Ensuite le reste change de forme, ce qui caractérise la présence d'un nouveau mécanisme d'hydratation.

Afin de diminuer le rapport signal sur bruit, tous les restes sont sommés sur la gamme [10%-20%]. Comme le reste ne varie pas sur cette gamme d'hydratation, nous posons comme hypothèse qu'il représente un unique mécanisme. Nous définissons ainsi un troisième spectre de base à partir de ce reste. Ce spectre est noté H_3 et vaut :

$$H_3 = S[21.2-10.3\%] - 2.36 \cdot H_2 \quad (2.19)$$

Le spectre H_3 est caractérisé par une bande dérivée composée d'une bande positive à 1625 et d'une bande négative à 1715 cm^{-1} , caractéristique respectivement de la vibration de déformation H-O-H de H_2O et de l'ion $H_5O_2^+$. Nous associons donc ce spectre à une nouvelle réorganisation du groupe ionique $H^+(H_2O)_n$.

Nous reprenons la décomposition des spectres différences en éliminant les contributions H_2 puis H_3 . Nous parvenons à annuler l'ensemble des spectres jusqu'à une hydratation d'environ 40%. A partir du spectre $S[43.6-41.1\%]$, il apparaît un reste qui ne ressemble à aucun des spectres de base déjà définis et qui caractérise ainsi un nouveau mécanisme. Trois bandes se détachent sur ce reste, une bande fine de déformation à 1630 cm^{-1} et deux bandes larges de libration ($400-900\text{ cm}^{-1}$) et d'élongation ($2900-3750\text{ cm}^{-1}$). Ces trois bandes sont caractéristiques d'une eau de type "bulk", c'est à dire qui n'interagit qu'avec d'autres molécules d'eau.

Le quatrième spectre de base est ainsi attribué à un mécanisme simple d'absorption de molécules H_2O qui viennent se lier aux molécules d'eau déjà présentes dans la membrane. Ce spectre est noté H_4 . D'après l'étude des spectres inter seuils, ce mécanisme semble être le seul présent jusqu'aux hautes hydratations. Nous sommes donc l'ensemble des restes jusqu'à 85%.

$$H_4 = S[86.1-41.1\%] - 0.31 \cdot H_2 - 1.35 \cdot H_3 \quad (2.20)$$

Enfin, à très haute hydratation (95%), un dernier spectre de base fait son apparition mais il reste à interpréter les bandes d'absorption qui le composent. Ce spectre est noté H_5 et vaut :

$$H_5 = S[99.6-96.4\%] - 0.01 \cdot H_2 - 0.20 \cdot H_3 - 2.50 \cdot H_4 \quad (2.21)$$

Décomposition des spectres d'hydratation sur les 5 spectres de base

Nous avons obtenu 5 spectres de base sur lesquels nous pouvons décomposer l'ensemble des spectres d'hydratation. Les 5 spectres de base sont tracés sur la figure 2.48. Nous avons également déterminé les coefficients de décomposition $a_i(RH)$ pour tous les spectres d'hydratation tels que :

$$S(RH) = \sum_{i=1}^5 a_i(RH) \cdot H_i \quad (2.22)$$

Ces coefficients sont représentés sur le graphique 2.49.

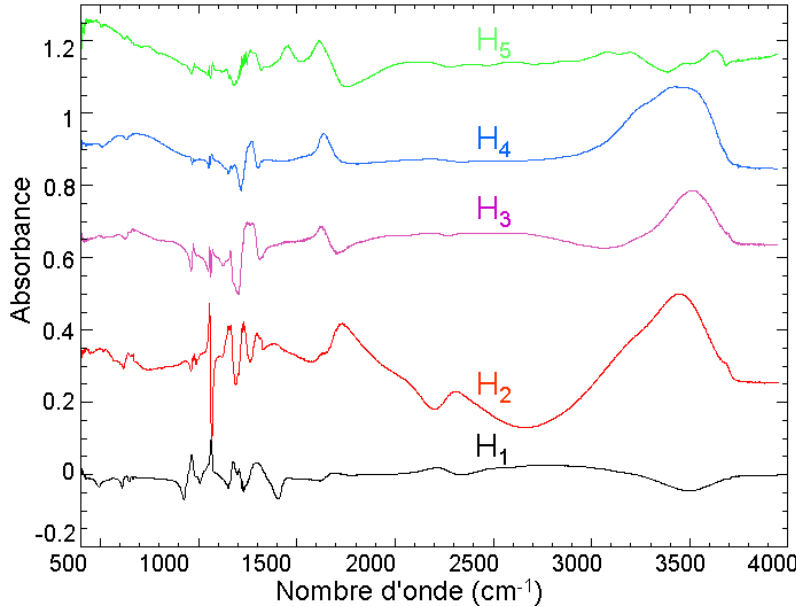


FIG. 2.48 – 5 spectres de base décrivent l'hydratation du Nafion. Tous les spectres d'hydratation peuvent se décomposer sur ces 5 spectres de base

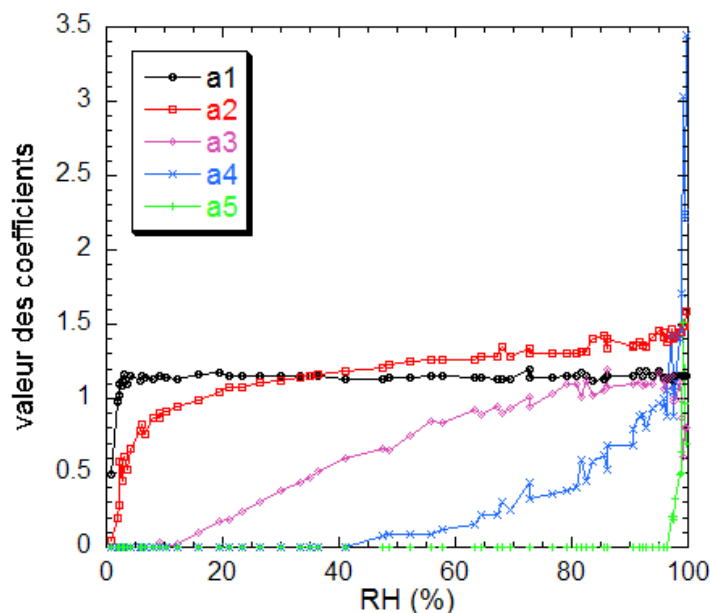


FIG. 2.49 – Évolution des coefficients de décomposition des spectres d'hydratation sur les spectres de base en fonction du taux d'hydratation. Les coefficients a_1 à a_5 représentent les mécanismes 1 à 5, associés aux spectres de base H_1 à H_5

Un exemple de décomposition est représenté sur la figure 3.39 pour le spectre d'hydratation à RH = 90.5% : $S(90.5\%) = 1.15 H_1 + 1.345 H_2 + 1.10 H_3 + 0.68 H_4$. La décomposition est réalisée selon les critères suivant :

- Le premier spectre de base est retranché au spectre $S(90.5\%)$ de telle manière qu'on annule les bandes négatives à 925 et 1405 cm^{-1} . Nous obtenons alors le spectre $S - 1.15 \cdot H_1$. Physiquement cela signifie que la contribution $\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{SO}_3^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$ est éliminée.
- Le deuxième spectre de base est retranché au spectre restant $S - 1.15 \cdot H_1$ en annulant la bande dérivée à 1060 cm^{-1} , c'est à dire la contribution $\text{SO}_3^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{SO}_3^- \cdots \text{H}_2\text{O}$. Nous calculons : $S - 1.15 \cdot H_1 - 1.345 \cdot H_2$.
- Pour retrancher le troisième spectre de base, nous prenons comme critère l'annulation de la bande négative à 1715 cm^{-1} , qui est obtenue sur le spectre : $S - 1.15 \cdot H_1 - 1.345 \cdot H_2 - 1.10 \cdot H_3$. La contribution éliminée représente une nouvelle réorganisation des groupes ioniques $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.
- Enfin nous annulons les bandes positives à 1625 et 3450 cm^{-1} à l'aide du quatrième spectre de base, associé à une eau de type "bulk". Le spectre trouvé : $S - 1.15 H_1 - 1.345 H_2 - 1.10 H_3 - 0.68 H_4$ est d'intensité nulle, ce qui signifie que nous avons éliminé toutes les contributions.

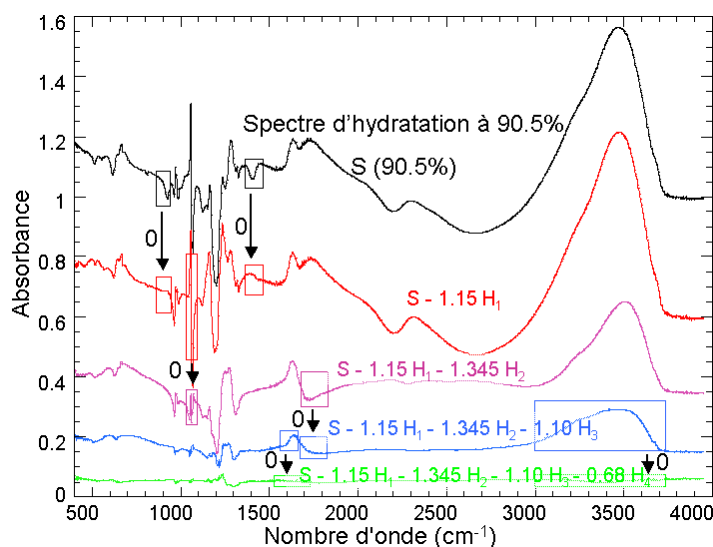


FIG. 2.50 – Exemple de décomposition d'un spectre d'hydratation S (RH=90.5%). Les critères d'annulation de bandes utilisés pour retrancher les spectres de base au spectre S sont encadrés à chaque étape de la décomposition.

2.4.7 Mécanismes d'hydratation liés aux spectres de base

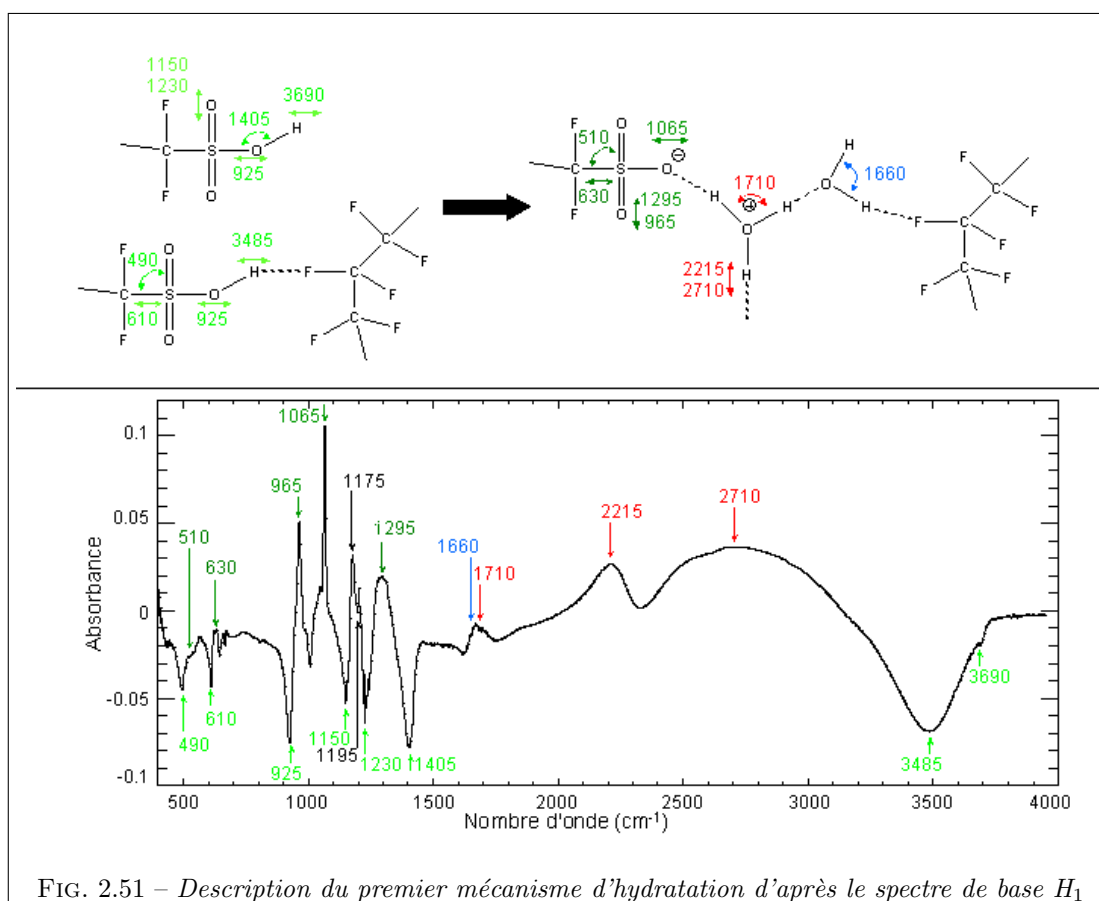
Connaissant l'attribution de toutes les bandes d'absorption qui composent les spectres de base, nous représentons les mécanismes d'hydratation.

Premier mécanisme d'hydratation

Le premier spectre de base a déjà été largement commenté. L'ionisation des groupes acide sulfonique SO_3H est caractérisée par les bandes négatives associées à la disparition des groupes SO_3H et les bandes positives associées à l'apparition des groupes SO_3^- . Nous observons deux nouvelles bandes (négatives) qui n'apparaissent pas sur les différences de spectres, à 1150 et 1230 cm^{-1} . Nous les attribuons respectivement à l'élongation symétrique et antisymétrique $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ du groupe SO_3H .

Les bandes positives à 1710, 2215 et 2710 cm^{-1} sont toutes les trois associées à l'ion hydronium H_3O^+ . Il apparaît également une bande vers 1660 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation d'une molécule H_2O en interaction avec H_3O^+ .

Nous observons également des bandes négatives à 3690 et 3485 cm^{-1} que nous interprétons comme la disparition des liaisons $\text{O}-\text{H}$ de SO_3H qui vibrent soit librement, soit en interaction avec le squelette CF_2 .



Troisième mécanisme d'hydratation

La réorganisation du groupe ionique $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ est marquée par une bande "dérivée" à 1625/1715 cm^{-1} . Le terme "dérivée" est à nuancer. Une partie de la bande positive à 1625 cm^{-1} est due à la prise en eau. L'autre partie est interprétée comme la vibration de la molécule d'eau issue de la transformation de l'ion H_5O_2^+ en un groupe $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+$. Les deux molécules d'eau impliquées dans l'ion H_5O_2^+ vibrent à 1715 cm^{-1} , d'où la bande négative sur le spectre H_3 , tandis que celle impliquée dans le groupe ionique $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+$ vibre à 1625 cm^{-1} .

Les vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique O-H de l'ion H_3O^+ créent une large bande d'absorption qui s'étend sur le spectre de 2000 à 2800 cm^{-1} .

La bande dérivée à 1060 cm^{-1} s'annule sur ce spectre de base. Cela signifie que le groupe SO_3^- a le même environnement au début et à la fin du mécanisme 3. Il est impossible que le proton se rapproche du groupe SO_3^- , sinon nous devrions retrouver une bande dérivée. Par conséquent l'unique possibilité est qu'il continue à s'éloigner du groupe sulfonate. Le proton se retrouve au sein d'un réseau de plus en plus grand de liaisons H.

Il apparaît d'autres bandes dérivées sur le spectre H_3 . Nous observons les mêmes bandes que pour le spectre H_2 , associées à l'hydratation de COC. Nous notons aussi les bandes 1150/1160 cm^{-1} et 1205/1260 cm^{-1} , attribuées à la création d'une liaison H sur les groupes CF_2 du squelette. A cause du trop grand nombre de groupes CF_2 , nous n'avons pas réussi à quantifier la proportion de liaisons H que créent les molécules d'eau avec le squelette.

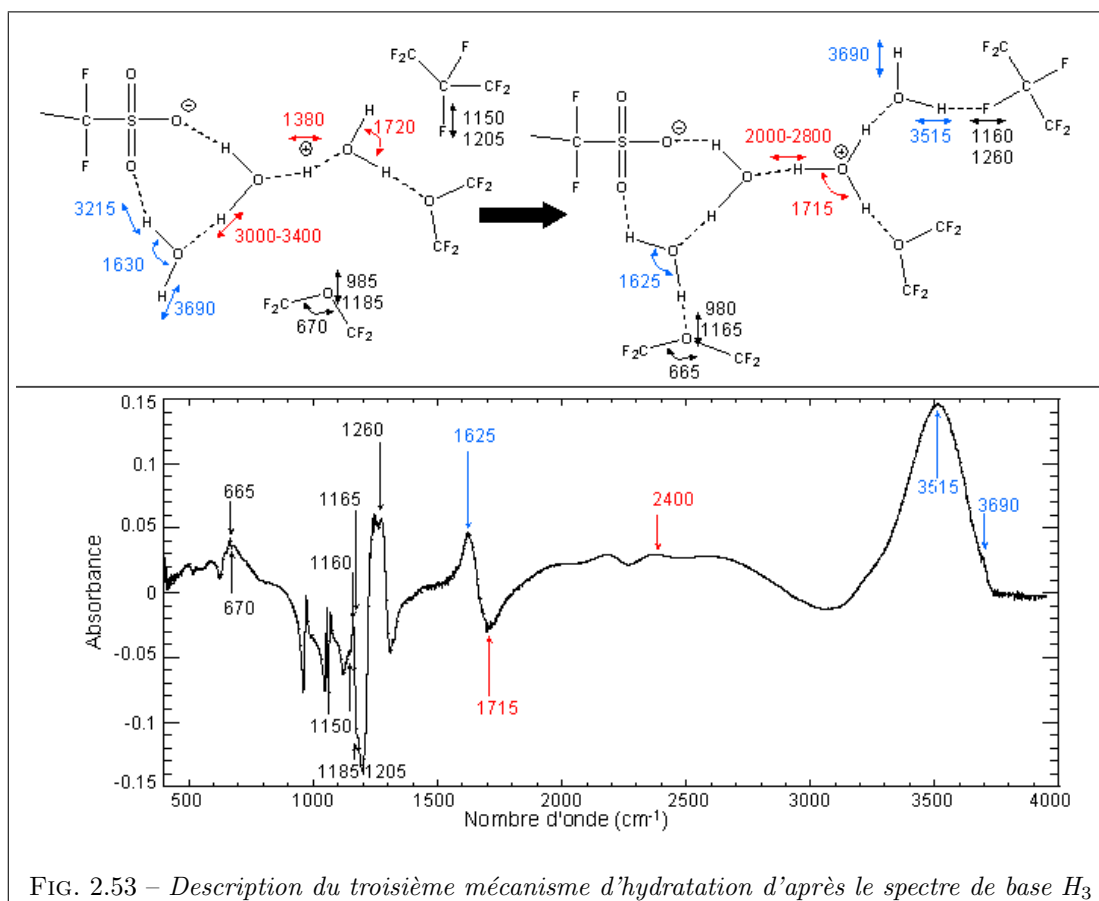


FIG. 2.53 – Description du troisième mécanisme d'hydratation d'après le spectre de base H_3

Quatrième mécanisme d'hydratation

Le quatrième spectre de base est équivalent au spectre de l'eau liquide. Les molécules d'eau absorbées ne ressentent que des interactions avec les molécules d'eau déjà présentes.

Toutes les bandes caractéristiques de la molécule H_2O dans l'eau liquide sont en effet présentes : la bande de libration vers $510\text{-}840\text{ cm}^{-1}$, la bande de déformation à 1635 cm^{-1} et la bande d'élongation située vers 3450 cm^{-1} avec un épaulement important à 3245 cm^{-1} .

Nous pouvons aussi constater un effet marqué sur le squelette CF_2 avec une bande dérivée intense vers $1215\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$. Certaines molécules d'eau interagissent donc avec le squelette perfluoré. Comme pour le spectre H_3 , il est très difficile de quantifier la proportion de liaisons H qui se créent avec le squelette du fait du très grand nombre de groupes CF_2 .

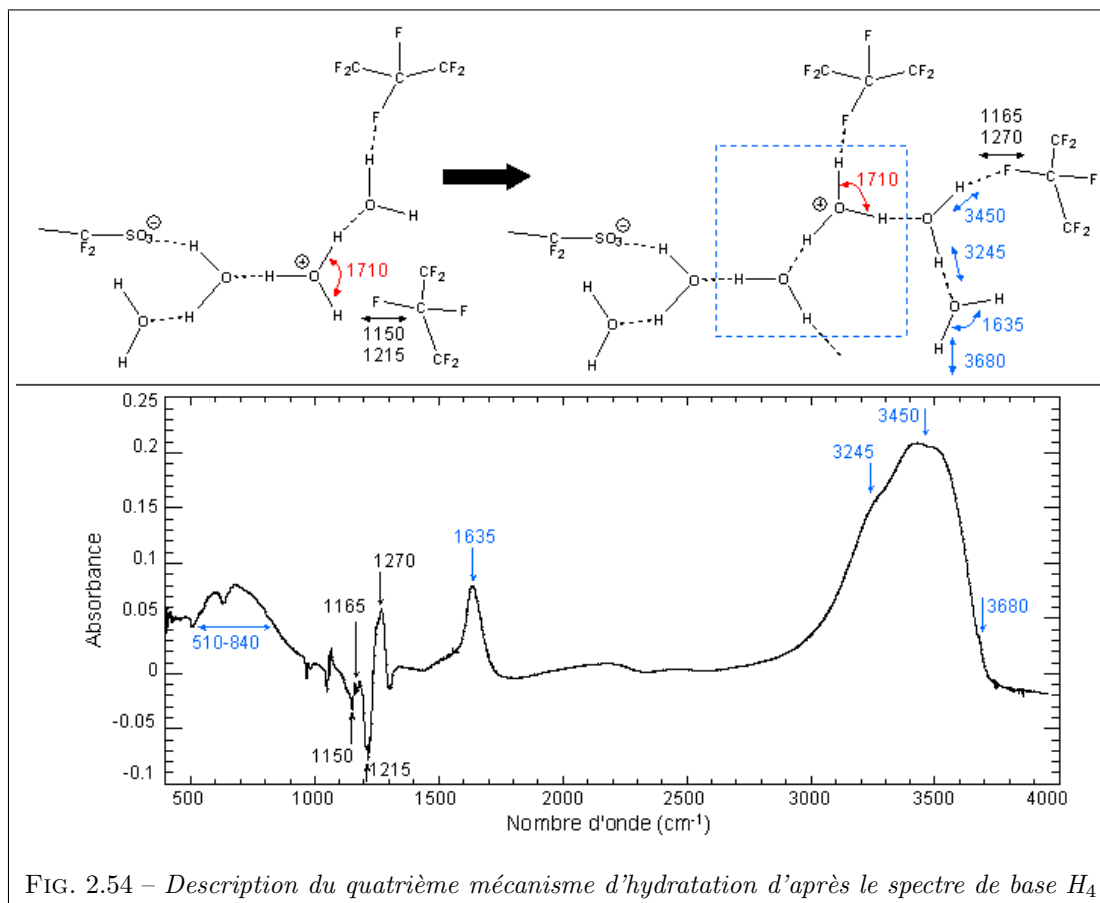


FIG. 2.54 – Description du quatrième mécanisme d'hydratation d'après le spectre de base H_4

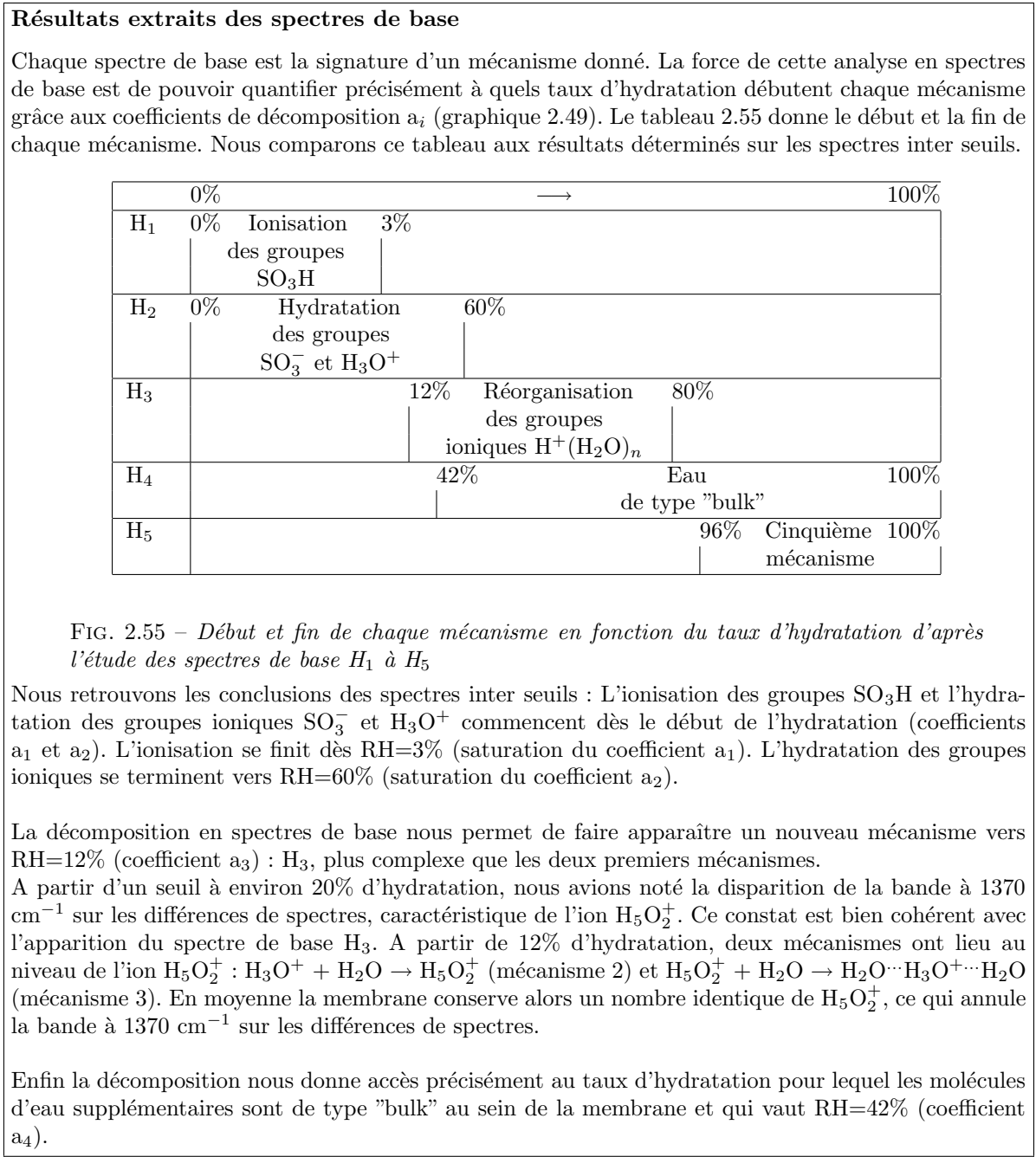
Cinquième mécanisme d'hydratation

Le dernier spectre de base reste à interpréter. Plusieurs bandes se détachent sur le spectre :

- La bande de libration de l'eau $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ est très intense, tout comme sa bande de déformation à 1616 cm^{-1} . En revanche, sa bande d'élongation est mal définie, avec 3 bandes semblant être des bandes dérivées à $2920/3085\text{ cm}^{-1}$, $3390/3200\text{ cm}^{-1}$, $3500/3630\text{ cm}^{-1}$.
- Une bande positive à 1455 cm^{-1} n'est pas attribuée. Elle vient peut-être de la bande négative à 1755 cm^{-1} .

Aucune explication n'a pour l'instant été proposée. Les attributions des bandes ne nous donnent pas d'indications claires sur les groupes mis en jeu dans ce mécanisme. La seule certitude est que le mécanisme associé implique un grand nombre de molécules d'eau.

Ce spectre apparaît à un taux d'hydratation très élevé ($\text{RH} = 96\%$). A une telle hydratation, il est probable que la structure du Nafion se réorganise. Une telle réorganisation pourrait faire apparaître un nouveau spectre de base. Cette hypothèse est à l'étude.



2.4.8 Analyse quantitative des spectres de base

Nous avons déterminé 5 spectres de base et les avons décrit qualitativement. Nous allons maintenant nous intéresser aux données quantitatives que nous pouvons tirer des spectres de base.

Dans un premier temps, nous comparons la prise en eau déterminée par spectrométrie infrarouge avec la prise en eau déterminée par la balance de sorption.

Dans un second temps, nous déterminons la proportion de groupes SO_3 ionisés (mécanisme 1) puis la proportion de charges H^+ qui "s'éloignent" des groupes ioniques SO_3^- (mécanisme 2).

Prise en eau déterminée par spectrométrie IR

Il faut tout d'abord déterminer le nombre de molécules d'eau par unité de groupe SO_3 mises en jeu dans chaque mécanisme H_i , noté $\lambda(\text{H}_i)$. Ensuite la prise en eau à chaque taux d'hydratation RH ($\lambda_{\text{tot}}(\text{RH})$) est calculée par la formule :

$$\lambda_{\text{tot}}(\text{RH}) = \sum_{i=1}^5 a_i(\text{RH}) \cdot \lambda(\text{H}_i) \quad (2.23)$$

Avec $a_i(\text{RH})$ les coefficients de décomposition des spectres d'hydratation sur les spectres de base H_i (équation 2.22, p. 81).

$\lambda(\text{H}_i)$ est obtenu en retranchant à chaque spectre de base, le spectre référence d'une eau liquide d'épaisseur équivalente à $1 \mu\text{m}$, de manière à annuler la bande de libration de l'eau ($400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$). Le coefficient d'annulation représente l'épaisseur équivalente d'eau dans la membrane $e_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_i)$. Ce coefficient est déterminé à 10% prêt car il est difficile d'annuler la bande de libration de l'eau, cachée par une multitude d'autres bandes dues en particulier au squelette CF_2 . Nous savons (équation 2.7, page 54) que :

$$\lambda(\text{H}_i) = \frac{M_{\text{eq}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot e_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_i)}{18 \cdot \rho_{\text{polymere}} \cdot e}$$

Avec : $M_{\text{eq}} = 1100 \text{ g.eq}^{-1}$ (masse équivalente de la membrane Nafion), $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \text{ kg.m}^{-3}$, $\rho_{\text{polymere}} = 2.05 \text{ kg.m}^{-3}$ (masse volumique du Nafion sec [30]), $e = 6.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ (épaisseur de la membrane).

Le tableau 2.56 donne la valeur de $\lambda(\text{H}_i)$ obtenue pour chaque mécanisme H_i ($i = 1$ à 5).

	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5
λ	0.49 ± 0.05	0.22 ± 0.02	2.40 ± 0.25	3.30 ± 0.35	3.40 ± 0.35

FIG. 2.56 – λ mis en jeu pour chaque mécanisme d'hydratation H_i

A partir de ce tableau et des coefficients de décomposition, nous calculons $\lambda_{\text{tot}}(\text{RH})$ d'après l'équation 2.23. Sur le graphique 2.57 sont tracées les courbes $\lambda_i = a_i(\text{RH}) \cdot \lambda(\text{H}_i)$ pour $i = 1$ à 5.

Par exemple pour $\text{RH} = 90.5\%$, nous avons vu précédemment que le spectre d'hydratation se décompose en : $\text{S}(90.5\%) = 1.15 \cdot \text{H}_1 + 1.345 \cdot \text{H}_2 + 1.10 \cdot \text{H}_3 + 0.68 \cdot \text{H}_4$. Nous avons ainsi la valeur : $\lambda_{\text{tot}}(90.5\%) = 1.15 \lambda(\text{H}_1) + 1.345 \lambda(\text{H}_2) + 1.10 \lambda(\text{H}_3) + 0.68 \lambda(\text{H}_4) = 5.75 \pm 0.55$

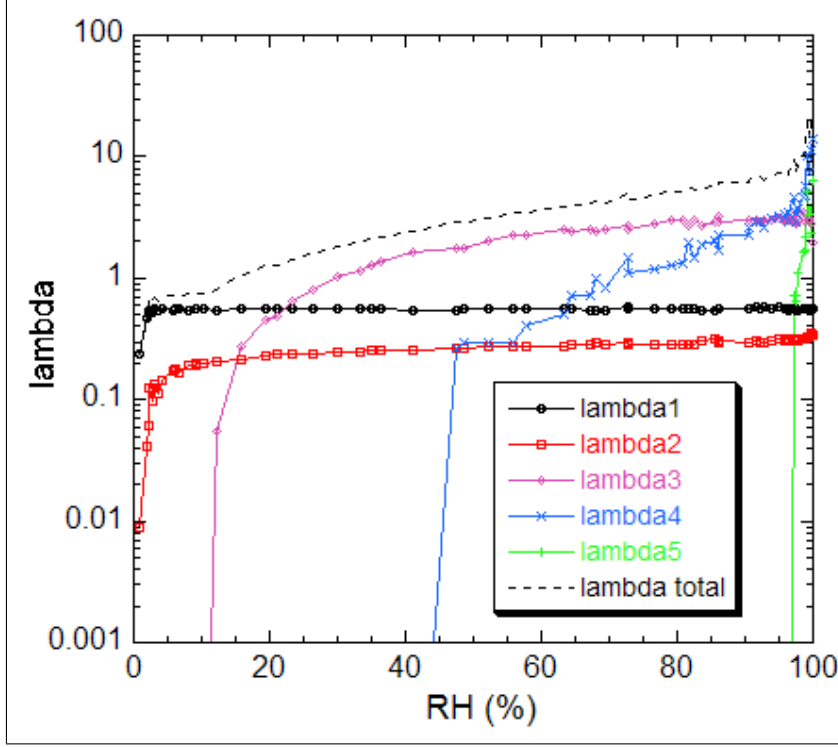


FIG. 2.57 – Nombre de molécules d'eau par site sulfoné λ_i mises en jeu dans chaque mécanisme H_i , en fonction du taux d'hydratation. Le nombre total de molécules d'eau absorbées par la membrane Nafion par rapport à l'état séché $\lambda_{tot}(RH)$ est représenté en traits pointillés. L'échelle est semi logarithmique en λ car le mécanisme 2 n'est pas visible sur une échelle linéaire du fait de son très faible apport en molécules d'eau.

Nous avons pu constater que l'échantillon séché à température ambiante contenait encore de nombreuses molécules d'eau. Ce constat rejoint les résultats de très nombreux auteurs que nous avons rappelés dans notre état de l'art. Ainsi la valeur exacte de λ est donnée par :

$$\lambda_{abs}(RH) = \lambda_{tot}(RH) + \lambda_{ref} \quad (2.24)$$

Avec $\lambda_{tot}(RH)$ la valeur de λ par rapport à l'état de référence ("séché"), λ_{ref} la valeur de λ dans l'état "séché" et $\lambda_{abs}(RH)$ la valeur absolue de λ .

Comparaison des résultats avec l'isotherme de sorption à 25°C

Avant de comparer les valeurs obtenues par technique de spectrométrie IR et celles obtenues par la balance de sorption, il faut calculer le nombre de molécules d'eau présentes dans l'échantillon "séché" pour les deux techniques :

- Pour calculer la prise en eau sur la balance de sorption, la masse de référence utilisée est mesurée à 60°C sous argon durant 2 h. Nous avons mesuré en infrarouge un spectre sur le même échantillon à 63°C durant 3h sous air sec. L'échantillon est considéré comme contenant le même nombre de molécules d'eau dans les deux cas, ce qui nous donne le λ initial sur la balance de sorption : $\lambda_{ref}(\text{balance de sorption}) = 4.6 \pm 0.5$.
- Dans le cas de la spectrométrie infrarouge, le spectre de référence a été mesuré à température ambiante (25°C) sous air sec durant 48h. Nous avons obtenu : $\lambda_{ref}(\text{spectrométrie infrarouge}) = 5.3 \pm 0.5$.

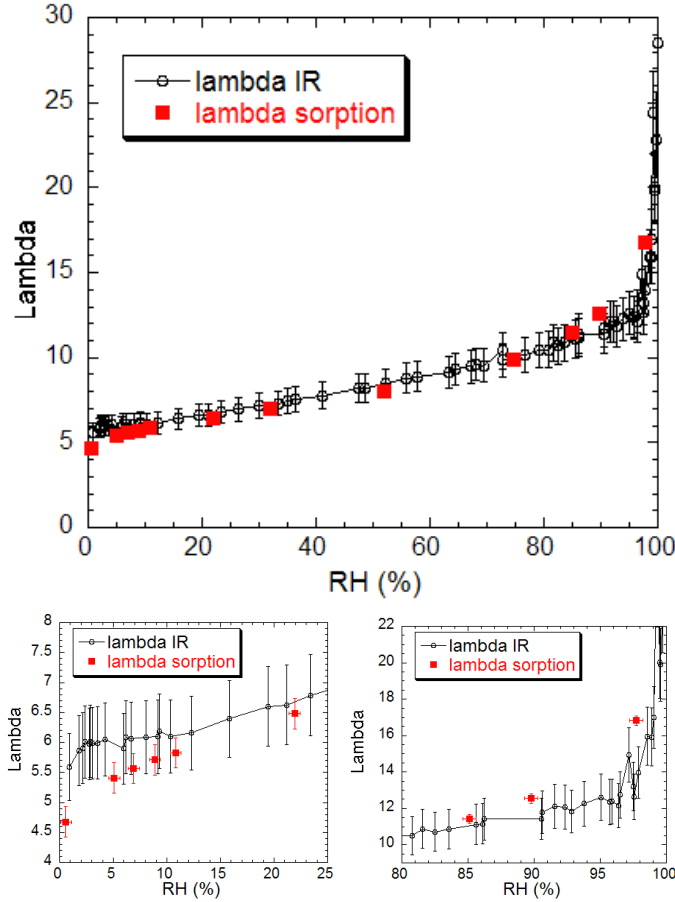


FIG. 2.58 – Comparaison entre la prise en eau déterminée par analyse infrarouge et la prise en eau obtenue par la balance de sorption en fonction de l'hydratation. Zoom sur les domaines d'hydratation [0%-25%] et [80%-100%]

Les courbes de sorption déterminées par infrarouge et par la balance de sorption sont comparées sur la figure ci-contre :

- Sur le domaine de RH compris entre 20% et 80%, les valeurs sont les mêmes quelle que soit la technique de mesure.
- Pour $RH \leq 20\%$, les valeurs sont égales aux barres d'erreur près. De plus, l'erreur sur la référence explique le léger décalage sur les deux courbes en début d'hydratation.
- A haute hydratation ($RH \geq 80\%$), la courbe de sorption diffère légèrement de la courbe infrarouge à partir de 85% avant de retomber sur des valeurs identiques vers 98% d'hydratation.

Les résultats sont pratiquement identiques pour les deux techniques de mesure, ce qui valide la décomposition en spectres de base.

La technique infrarouge offre cependant une analyse beaucoup plus précise de l'hydratation. Les pas peuvent être très faibles, jusqu'à $\Delta_{RH} = 0.1\%$, ce qui est impossible sur la balance de sorption pour laquelle il faut au minimum des pas de 1% car le taux d'hydratation se stabilise à 0.5% près de la valeur ciblée.

De plus, la technique IR nous permet à chaque pas d'hydratation d'avoir accès à la contribution de chaque mécanisme dans le nombre total de molécules d'eau absorbées.

Calcul de la proportion de groupes SO₃H ionisés en fonction du taux d'hydratation

Nous voulons connaître le nombre de SO₃H non ionisés dans l'état de référence, puis le nombre de groupes qui sont ionisés lors du mécanisme 1 :

- Le spectre référence $S_{ref} = S(0\%)$ (échantillon "séché") possède une contribution SO₃H et une contribution SO₃⁻. Notons β la proportion de groupes sulfonés sous la forme SO₃⁻ dans l'état "séché" et donc $(1 - \beta)$ la proportion de groupes sulfonés sous la forme SO₃H.

Nous définissons s_{SO_3H} : le spectre modèle représentatif de l'absorbance d'un unique groupe sulfonique, $s_{SO_3^-}$: le spectre modèle représentatif de l'absorbance d'un unique groupe sulfonate, et enfin N_{SO_3} : le nombre total de groupes sulfonés qui interagissent avec le faisceau IR.

Sur le domaine des bandes attribuées aux groupes sulfonés, le spectre référence peut alors s'écrire :

$$S_{ref}[\text{domaine SO}_3] = N_{SO_3} \cdot [(1 - \beta) \cdot s_{SO_3H} + \beta \cdot s_{SO_3^-}] \quad (2.25)$$

- Par construction, le premier spectre de base possède autant de groupes SO₃H qui ont disparu que de groupes SO₃⁻ qui sont apparus. Soit d_β la proportion de groupes SO₃H qui sont ionisés, nous pouvons écrire :

$$H_1[\text{domaine SO}_3] = N_{SO_3} \cdot d_\beta \cdot (s_{SO_3^-} - s_{SO_3H}) \quad (2.26)$$

- Ensuite nous pouvons déterminer graphiquement les coefficients μ_0 et μ_1 qui annulent les intensités des bandes s_{SO_3H} et $s_{SO_3^-}$ tels que :

$$S_{ref} - \mu_0 H_1 \text{ annule la bande } s_{SO_3^-} \text{ et } S_{ref}^{eq} + \mu_1 H_1 \text{ annule la bande } s_{SO_3H}$$

- Les valeurs déterminées : $\mu_0 = 4.00$ et $\mu_1 = 1.15$ nous permettent de remonter aux valeurs de β et d_β en résolvant l'équation :

$$\begin{aligned} \beta - \mu_0 d_\beta &= 0 \\ (1 - \beta) - \mu_1 d_\beta &= 0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

- Nous obtenons ainsi : $\beta = 0.78$ et $d_\beta = 0.19$

<p>État de référence A RH=0%, $\lambda_{ref}=5.3$ 78% des SO₃ sont sous forme SO₃⁻ 22% des SO₃ sont sous forme SO₃H</p>	<p>78% des groupes SO₃ sont totalement ionisés dans l'échantillon séché à température ambiante 48h sous air sec. Ce résultat est cohérent avec la présence d'un grand nombre de molécules d'eau ($\lambda_{ref}=5.3$). Paddison [17] a en effet constaté, par calcul <i>ab initio</i>, que la dissociation du groupe SO₃H se produit à partir de trois molécules H₂O. Nous pouvons ainsi tout à fait imaginer que la distribution d'eau n'est pas homogène dans la membrane, et que 22% des groupes SO₃ sont entourés par moins de 3 molécules d'eau et donc sous forme SO₃H.</p>
↓	
<p>Mécanisme H₁ Pour $\lambda(H_1)=0.49$, 86% des SO₃H passent sous forme SO₃⁻</p>	<p>Le premier spectre de base représente l'ionisation de 19% des groupes SO₃. Or seuls 22% des groupes SO₃ sont sous forme SO₃H en début d'hydratation. Donc le spectre H₁ caractérise en fait l'ionisation de $19/22 = 86\%$ des groupes SO₃H initialement présents.</p>
↓	
<p>État à RH=3% $\lambda_{abs}(3\%)=6.0$ 100% des SO₃ sont sous forme SO₃⁻</p>	<p>Le coefficient a_1 sature à 1.15, ce qui signifie que $1.15 \times 86\% = 100\%$ des groupes SO₃H ont été ionisés à la fin du premier mécanisme.</p>

Calcul de la proportion de H^+ qui "s'éloigne" du groupe SO_3^- en fonction du taux d'hydratation

Sur le spectre de base H_2 , nous avons mis en évidence la bande dérivée à 1060 cm^{-1} , associée à la transformation de $SO_3^- \cdots H_3O^+$ en $SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$, donc à un "éloignement" de la charge H^+ par rapport au groupe sulfonate SO_3^- .

De la même manière que précédemment, nous calculons γ : la proportion de groupes sulfonates SO_3^- sous la forme $SO_3^- \cdots H_3O^+$ dans l'état "séché" et d_γ la proportion de groupes sulfonés SO_3 qui se réorganisent sous la forme $SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$ lors du mécanisme 2 :

- La liaison $S-O^-$ vibre à deux fréquences différentes selon qu'elle est directement liée à un ion hydronium H_3O^+ ou qu'une molécule d'eau sépare les deux groupes ioniques. Nous définissons les deux spectres de vibrations correspondants par : $s_{SO_3^- \cdots H_3O^+}$ (située vers 1065 cm^{-1}) et $s_{SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O}$ (située vers 1055 cm^{-1}). Soit N_{SO_3} le nombre total de groupes sulfonés, nous pouvons alors écrire :

$$S_{ref}[\text{domaine } SO_3^- \cdots H] = \beta \cdot N_{SO_3} [(1 - \gamma) \cdot s_{SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O} + \gamma \cdot s_{SO_3^- \cdots H_3O^+}] \quad (2.28)$$

Sur le spectre de référence, les groupes sulfonés ne sont pas tous sous la forme SO_3^- , il faut donc faire attention au nombre total de SO_3^- , qui vaut $\beta \cdot N_{SO_3}$ avec $\beta = 0.78$.

- Par construction, le deuxième spectre de base peut s'écrire :

$$H_2[\text{domaine } SO_3^- \cdots H] = N_{SO_3} \cdot d_\gamma \cdot (s_{SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O} - s_{SO_3^- \cdots H_3O^+}) \quad (2.29)$$

- Soit μ'_0 et μ'_1 les coefficients définis par :
 $S_{ref} - \mu'_0 H_2$ annule la bande $s_{SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O}$ et $S_{ref}^{eq} + \mu'_1 H_2$ annule la bande $s_{SO_3^- \cdots H_3O^+}$
- $\mu'_0 = 0.75$ et $\mu'_1 = 1.05$ donnent γ et d_γ d'après l'équation :

$$\begin{aligned} \beta\gamma - \mu'_0 d_\gamma &= 0 \\ \beta(1 - \gamma) - \mu'_1 d_\gamma &= 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

- Nous obtenons ainsi : $\boxed{\gamma = 0.42 \text{ et } d_\gamma = 0.44}$

État de référence RH=0%, $\lambda_{ref}=5.3$ 33% des SO_3 sont sous forme $SO_3^- \cdots H_3O^+$	42% des groupes sulfonates SO_3^- sont directement liés à un ion hydronium, le reste étant déjà sous la forme $SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$. En terme de groupes sulfonés SO_3 , cela donne pour l'état initial : 22% sont sous forme SO_3H , $42\% \times 78\% = 33\%$ sont $SO_3^- \cdots H_3O^+$ et donc 45% sont $SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$.
↓	
Mécanisme H_2 Pour $\lambda(H_2)=0.22$, 80% des SO_3H et $SO_3^- \cdots H_3O^+$ passent sous forme $SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$	Lors du mécanisme 2, 44% des groupes SO_3 forment des ensembles $SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$. Or initialement 55% des SO_3 ne sont pas sous cette forme, donc le spectre H_2 caractérise "l'éloignement du H^+ " sur les $44/55 = 80\%$ des SO_3 qui sont sous une forme différente.
↓	
État à RH=60% $\lambda_{abs}(60\%)=9.0$ 100% des SO_3 sont sous forme $SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$	Le coefficient a_2 sature vers RH = 60%, à une valeur d'environ 1.4. Donc, à la fin du deuxième mécanisme, $1.4 \times 80\% = 112\%$ des groupes SO_3 sont sous forme $SO_3^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$. La surestimation vient peut-être du mécanisme 3, dont la bande à 1060 cm^{-1} n'est pas tout à fait nulle.

2.4.9 Conclusion : Scénario d'hydratation du Nafion par 5 mécanismes successifs

60 spectres d'hydratation ont été réalisés sur le Nafion soumis à différents taux d'hydratation de 0% à 100%. Ces spectres sont tous décrits par 5 spectres de base que nous avons traduits en terme de mécanismes d'hydratation.

Le *mécanisme 1* représente l'ionisation de 86% des groupes SO_3H en groupes $\text{SO}_3^-\cdots\text{H}_3\text{O}^+$. Nous avons calculé que, dans le Nafion séché à température ambiante sous air sec, il reste un nombre important de molécules H_2O : $\lambda \simeq 5$, et 78% des groupes SO_3H sont déjà dissociés.

Ce mécanisme commence dès les premières molécules d'eau absorbées et se termine très rapidement, dès 3% d'hydratation. Tous les groupes SO_3 sont alors ionisés. Notons que ce mécanisme débute très probablement à des valeurs de λ inférieures à 5.

Un deuxième mécanisme se développe également dès $\text{RH} = 0\%$. Le *mécanisme 2* est la réorganisation de 80% des groupes SO_3H et $\text{SO}_3^-\cdots\text{H}_3\text{O}^+$ initiaux en groupes $\text{SO}_3^-\cdots\text{H}_5\text{O}_2^+$. Ce mécanisme se termine nettement plus tard. Relativement au troisième et quatrième mécanisme, le mécanisme 2 n'évolue plus à partir de 65% d'hydratation. Tous les groupes $\text{SO}_3^-\cdots\text{H}_3\text{O}^+$ se sont réorganisés. Autrement dit la charge H^+ s'est éloignée du groupe sulfonate SO_3^- .

Le *mécanisme 3* débute vers 10% d'hydratation. Ce mécanisme caractérise une nouvelle réorganisation des liaisons H autour du proton qui "s'éloigne" un peu plus du groupe ionique SO_3^- . Le proton se retrouve dans un large réseau de liaisons H. Ce mécanisme sature vers 80% d'hydratation ($\lambda \simeq 10$), ce qui signifie que tous les protons se retrouvent dans des sphères d'hydratation et n'ont plus aucune interaction avec les groupes SO_3^- .

Le *mécanisme 4* représente l'ajout de molécules H_2O à d'autres molécules H_2O . La présence d'un tel mécanisme signifie que certains domaines ioniques sont complètement hydratés, c'est à dire que les molécules d'eau supplémentaires n'interagissent pas avec les groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+ .

Ce mécanisme augmente proportionnellement à l'hydratation à partir de 40% jusqu'à 85% puis il croît brusquement en fin d'hydratation, en particulier à très haute hydratation (au delà de 95%). Le Nafion absorbe beaucoup d'eau en fin d'hydratation or nous avons constaté que, vers 80% d'hydratation, les mécanismes 1, 2 et 3 étaient terminés, et les molécules d'eau supplémentaires ne viennent qu'augmenter la taille des canaux d'eau qui parcourent le Nafion.

Nous terminons par le *mécanisme 5*, qui n'apparaît qu'en toute fin d'hydratation ($\text{RH} \geq 95\%$) avec une très forte composante en eau. Il reste à interpréter ce dernier spectre en terme de mécanisme d'hydratation.

La spectrométrie infrarouge nous a apporté une connaissance précise des interactions entre l'eau et les groupes constitutifs du Nafion sur une gamme de prise en eau variant de $\lambda = 5.3$ à 22.0. Cela est particulièrement vrai en début d'hydratation. Nous avons en effet accès à la proportion de groupes SO_3 ionisés puis à la proportion de liaisons H créées sur le groupe SO_3^- .

Les schémas des différents mécanismes nous révèle une *photographie* de la membrane à l'échelle moléculaire.

2.5 Discussion : 5 Mécanismes d'hydratation dans le Nafion

2.5.1 Comparaison avec les études précédentes de spectrométrie IR

A propos des attributions de bandes

Nous avons mesuré les spectres infrarouges sur une membrane reconstituée de faible épaisseur, de telle manière que les bandes larges et intenses situées vers 1160 et 1220 cm^{-1} , attribuées aux élongations symétriques et antisymétriques CF_2 , ne saturent pas. Les différences de spectres nous ont alors permis de distinguer de nouvelles bandes. Nous avons ainsi situé la vibration d'élongation antisymétrique COC vers 1190 cm^{-1} et les vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique S=O de SO_3H à 1150 et 1230 cm^{-1} .

Nous avons attribué la bande à 1405 cm^{-1} , située dans le domaine des vibrations de déformation X-O-H, à la vibration de déformation S-O-H alors qu'elle est associée le plus souvent à l'élongation antisymétrique S=O de SO_3H . La vibration de déformation S-O-H n'a pas été attribuée dans la littérature.

Nous avons associé la bande à 1060 cm^{-1} à l'élongation de la liaison S-O⁻. La littérature l'attribue à l'élongation symétrique SO et considèrent que toutes les liaisons SO du groupe SO_3^- sont équivalentes. Cette hypothèse est vraie dans le cas d'un groupe sulfonate en solution aqueuse. En revanche, ce n'est plus vrai dans le Nafion, du fait du faible nombre de molécules d'eau qui entourent l'ion sulfonate. La liaison SO dont l'oxygène porte la charge négative est très polarisée, et les molécules d'eau vont avoir tendance à se regrouper sur cette liaison.

Enfin nous avons vu que le modèle proposé par Buzzoni *et al* [41] est incomplet pour décrire les interactions entre l'eau et le proton. Le groupe ionique $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ évolue avec la valeur de n, comme indiqué par Headrick *et al* [76]. Nous avons ainsi donné des valeurs pour les bandes d'élongation OH et déformation HOH de H_2O selon que la molécule est en interaction forte ou non avec le proton.

A propos des mécanismes et des seuils d'hydratation

Afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature, nous reprenons le tableau 2.55 donnant le début et la fin de chaque mécanisme d'hydratation et remplaçons les seuils donnés en RH par des seuils exprimés en λ . Nous obtenons le tableau 2.59.

	5.3		→	24.0
H ₁	5.3	Ionisation des groupes SO_3H $\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{SO}_3^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	6.0	
H ₂	5.3	Hydratation des groupes SO_3^- et H_3O^+ $\text{SO}^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{SO}^- \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$	9.0	
H ₃			6.15 Réorganisation des groupes ioniques $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$	10.45
H ₄			7.85 Eau de type "bulk"	24.0
H ₅				12.2 Cinquième 24.0 mécanisme

FIG. 2.59 – Début et fin de chaque mécanisme en fonction de la prise en eau λ

La valeur de λ pour un échantillon séché à température ambiante sous air sec durant 48h reste très élevée ($\lambda = 5.3 \pm 0.5$). Ce constat se retrouve dans la littérature. Il faut des conditions de séchage intenses (24h sous vide à 120°C [36]) avant de parvenir à atteindre une valeur de $\lambda \leq 1$. Les auteurs donnent rarement une valeur de λ pour leur échantillon séché. La valeur donnée par Korzeniewski *et al* [40] : $\lambda = 3$ après séchage 24h à 110°C est cohérente avec notre propre valeur.

L'existence d'interactions entre l'eau et le squelette fluorocarboné est sujette à débat [37, 35, 57]. Pour notre part, nous avons noté que le groupe CF_2 apparaît sur les spectres différences sous la forme de bandes dérivées, caractéristiques d'interactions entre ce groupe et les molécules d'eau. Ces interactions sont plus particulièrement visibles sur le troisième et quatrième spectre de base. Ainsi, à $\lambda \leq 6.1$, les molécules d'eau interagissent majoritairement avec les groupes ioniques, très peu avec le squelette. En revanche, à plus haute teneur en eau, $\lambda \geq 7.8$, une partie des molécules d'eau supplémentaires vient créer des liaisons H avec le squelette.

Le début de l'ionisation du groupe SO_3H a été établi a été établi dans la littérature à $\lambda=1.0$ [37, 38]. Nous n'avons malheureusement pas été à de si faibles prises en eau. Cependant nous savons qu'à $\lambda=5.3$, 80% des groupes SO_3H sont déjà ionisés. Nous en déduisons que le mécanisme compris entre $\lambda=1.0$ et $\lambda=5.3$ est majoritairement un mécanisme de dissociation des SO_3H , qui se termine pour $\lambda=6.0$. Il est très probable que les groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+ se réorganisent aussi au cours de cette prise en eau. Le mécanisme 2 débiterait alors aussi avant $\lambda=5.3$.

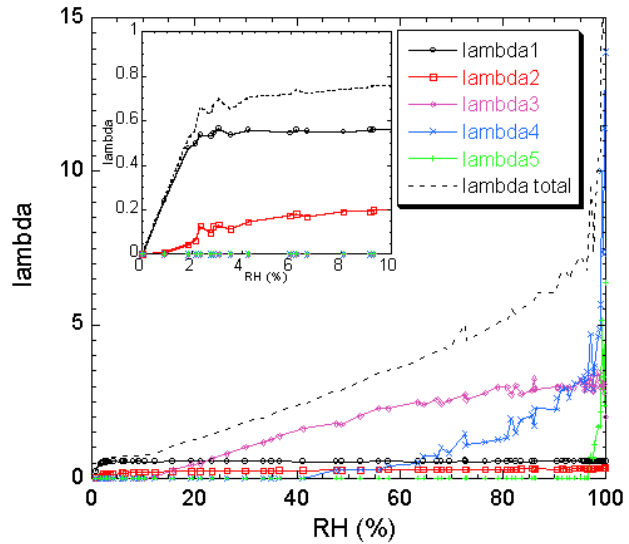
Les interactions entre SO_3^- et son contre ion diminuent avec l'hydratation [54]. Plus le cation est petit, plus l'interaction dure longtemps quand la prise en eau augmente. Cependant aucune étude n'a quantifié jusqu'à quand peut durer cette interaction entre SO_3^- et H^+ . Dans la décomposition en spectres de base, cette interaction est caractérisée par les mécanismes 1 et 2. Le groupe ionique SO_3^- ressent donc les effets du proton jusqu'à une prise en eau d'environ $\lambda=9.0$.

2.5.2 Interprétation des résultats de sorption, de diffusion et de conductivité à l'aide des mécanismes d'hydratation

Prise en eau macroscopique, modèle de sorption

La courbe $\lambda_{tot} = f(\text{RH})$ recomposée à partir des valeurs de λ apportées par chaque mécanisme (figure 2.60), est identique à la courbe de sorption macroscopique communément mesurée dans la littérature [2, 29, 30, 31, 32]. Notre décomposition permet alors d'avoir accès à la part de chaque mécanisme d'hydratation dans le nombre total de molécules d'eau absorbées. Nous décrivons les mécanismes majoritaires selon les domaines d'hydratation.

FIG. 2.60 – Courbe de λ_i mis en jeu dans chaque mécanisme d'hydratation. Zoom sur la première partie de la courbe ($\text{RH}=0\%-10\%$)



- Le mécanisme 1 est très majoritaire sur la première partie de la courbe ($\text{RH} \leq 10\%$). L'eau absorbée en début d'hydratation vient essentiellement dissocier les groupes SO_3H , comme l'a décrit Rivin *et al* [32]. Ces groupes sulfoniques ont donc un rôle prépondérant dans la capacité de sorption du Nafion à basse hydratation.

• Les mécanismes 2 et 3 sont majoritaires de $RH = 10\%$ à 60% , c'est à dire sur la partie linéaire de la courbe de sorption. Les molécules d'eau viennent principalement hydrater les groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+ .

• De $RH = 60\%$ à 100% , le mécanisme 4 devient prépondérant. L'eau absorbée est donc en grande partie sous forme eau "bulk". La partie convexe de la courbe de sorption semble donc pouvoir s'interpréter par l'agrégation des molécules d'eau, comme le propose la littérature [42]. Néanmoins à très haute hydratation ($RH \geq 97\%$), le mécanisme 5 est très majoritaire. A de telles hydratations, il est probable qu'un autre phénomène, peut-être structural, s'ajoute à l'agrégation de molécules d'eau pour expliquer la forte prise en eau de la membrane.

Diffusion de l'eau et du proton

D'après Choi *et al* [2, 47], la diffusion du proton est majoritairement assurée par le mécanisme de Grotthuss dès 5% d'hydratation. A un tel taux d'hydratation, le mécanisme 1 est terminé, tous les groupes sulfoniques sont ionisés. Il est donc nécessaire d'avoir une ionisation totale des SO_3H pour que le mécanisme de Grotthuss soit efficace. D'après Kreuer *et al* [45], ce n'est cependant pas suffisant car une trop forte densité de charges dessert le mécanisme de sauts de Grotthuss. Les molécules d'eau des mécanismes 2 et 3 interagissent avec les ions H_3O^+ et facilitent donc la diffusion du proton.

Nous comparons nos mécanismes d'hydratation aux coefficients de diffusion de l'eau à l'échelle moléculaire dans le Nafion, étudiées par diffusion de neutrons quasi-élastique (QENS) [48].

Nous rappelons le modèle à deux types de diffusion, utilisé pour interpréter les spectres de QENS sur la figure 2.61.

Les résultats de Perrin [48] sont comparés graphiquement aux seuils des différents mécanismes sur la figure 2.62.

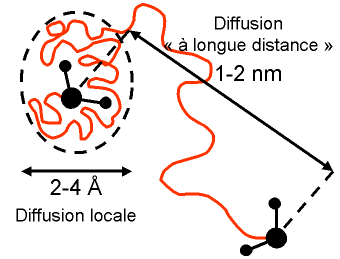


FIG. 2.61 – Modèle à deux types de diffusion : diffusion confinée (2-4 Å) et "à longue distance" (~ 1 nm), d'après Perrin [48]

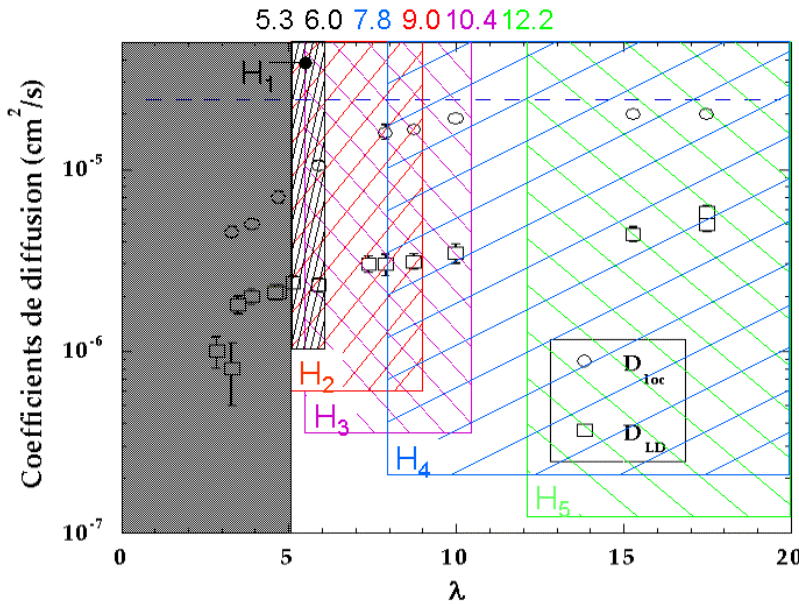


FIG. 2.62 – Coefficient de diffusion locale (D_{loc}) et coefficient de diffusion à longue distance (D_{LD}) de l'atome 1H en fonction de λ , d'après Perrin [48]. Les mécanismes déterminés par infrarouge sont en représentés par des zones hachurées : zone noire : mécanisme 1, rouge : mécanisme 2, violette : mécanisme 3, bleue : mécanisme 4, verte : mécanisme 5. Les valeurs seuils sont rappelées pour chaque mécanisme.

- L'eau est d'abord fortement confinée et sa mobilité extrêmement réduite par rapport à l'eau "bulk". Puis le coefficient de diffusion locale augmente fortement de $\lambda = 3$ à 10, seuil auquel il atteint pratiquement le coefficient de diffusion de l'eau "bulk" : $D_{loc} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \simeq D_{bulk} = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

D'après nos données, les coefficients des mécanismes 2 et 3 atteignent un plateau respectivement vers $\lambda = 9.0$ et 10.4. Cela signifie que, pour $\lambda \leq 10.4$, la plupart des molécules d'eau sont en interaction avec H^+ et SO_3^- sous la forme $\text{SO}^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^- \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$. Il est donc probable que ces interactions entre groupes ioniques et molécules d'eau ralentissent la diffusion de l'eau.

A $\lambda = 10.4$, seul intervient le mécanisme 4, qui décrit de l'eau de type "bulk". Les molécules d'eau supplémentaires sont dans un environnement d'eau "bulk", il n'y a plus d'interactions avec les groupes ioniques, donc plus de ralentissement à la diffusion, ce qui est tout à fait en accord avec la valeur "bulk" du coefficient de diffusion locale.

- Le coefficient de diffusion à longue distance augmente plus lentement et ne sature pas pour les λ étudiés. L'augmentation constante de la vitesse de diffusion peut être interprétée comme une conséquence de l'élargissement du réseau de liaisons H. Nous avons constaté que les mécanismes 2 et 3 correspondaient en effet à la création de nouvelles liaisons H entre les molécules d'eau et avec les groupes ioniques.

Conductivité

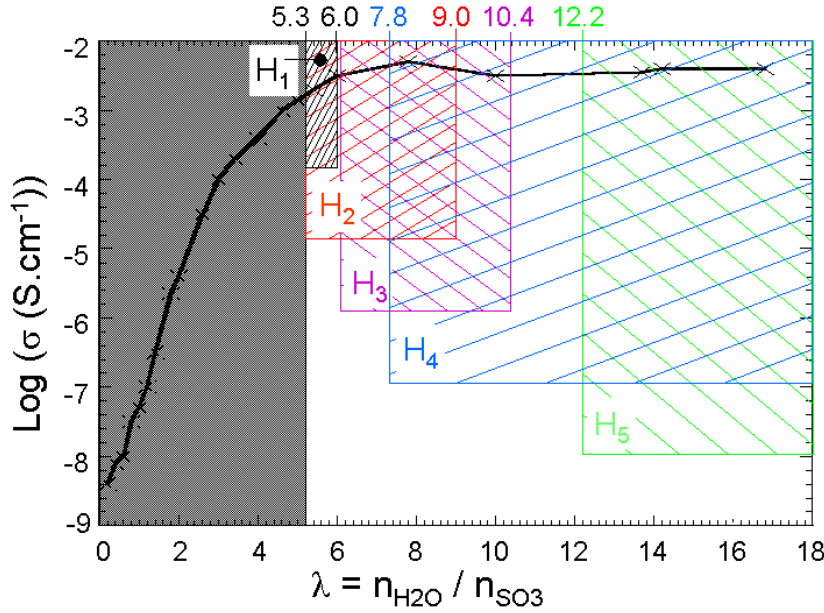


FIG. 2.63 – Conductivité du Nafion 117 en fonction de λ à 25°C, d'après Morris et Sun [30]. Les mécanismes déterminés par infrarouge sont en représentés par des zones hachurées : zone noire : mécanisme 1, rouge : mécanisme 2, violette : mécanisme 3, bleue : mécanisme 4, verte : mécanisme 5. Les valeurs seuils sont rappelées pour chaque mécanisme.

- La conductivité sature pour une valeur de $\lambda \simeq 6.0$. Or cette valeur de λ est tout à fait remarquable puisqu'elle correspond à la fin du mécanisme 1. Ainsi la conductivité atteint un plateau dès qu'il n'y a plus de groupes SO_3H à ioniser.

- Le fait que le mécanisme 2 ne soit pas terminé signifie que certains ions H_3O^+ sont toujours en interaction forte avec SO_3^- par l'intermédiaire d'une liaison H. Nous quantifions à environ 30% le nombre de protons sous la forme $\text{SO}^- \cdots \text{H}_3\text{O}^+$ et à environ 70% le nombre de protons sous la forme $\text{SO}^- \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ pour $\lambda \simeq 6.0$.

- Les mécanismes 3 et 4, qui débutent à $\lambda > 6$, semblent avoir très peu d'influence sur la conductivité.

Les conditions pour atteindre une conductivité maximale semblent être que tous les groupes SO_3 soient ionisés et que les protons se soient éloignés des ions sulfonates (forme $\text{SO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{H}_2\text{O}$). Cela est surprenant au regard des propriétés de diffusion locale vues précédemment. En effet, les mécanisme 2 et 3 semblent freiner la diffusion locale des atomes ^1H . Cependant la conductivité traduit la mobilité de la charge H^+ alors que le coefficient D_{loc} obtenu par diffusion de neutrons est associé à la diffusion de l'atome ^1H . Il est donc possible que la diffusion des atomes ^1H de l'eau soit freinée mais pas celle du proton.

Ce constat rejoint la problématique de transport protonique dans le Nafion, sujette à de nombreuses discussions dans la littérature [45, 33].

Pour $\lambda \simeq 6.0$, un mécanisme de type Grotthuss ou de type "diffusion structurale" est le plus adapté d'après nos résultats. La diffusion véhiculaire semble en revanche minoritaire.

Pour $\lambda \geq 6.0$, nous avons vu que le proton s'éloigne de plus en plus du groupe SO_3^- , ce qui permettrait une diffusion véhiculaire, non freinée par des interactions ioniques fortes. Cependant cette diffusion n'est pas majoritaire car le mécanisme de diffusion par sauts de Grotthuss est nettement plus rapide [45, 33].

2.5.3 Conclusion : Mécanismes d'hydratation et propriétés de l'eau dans le Nafion

Nous avons comparé plusieurs propriétés de la membrane Nafion hydratée avec les 5 mécanismes d'hydratation extraits de notre étude IR.

- A faible hydratation ($\text{RH} \leq 10\%$, $\lambda \leq 6.2$), les mécanismes majoritaires sont l'ionisation des groupes sulfoniques et la réorganisation des liaisons H autour des groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+ . La forme convexe de la courbe de sorption est due à la forte absorption d'eau lors du mécanisme d'ionisation. En terme de diffusion du proton, la fin de l'ionisation puis l'hydratation des ions H_3O^+ favorise le mécanisme de Grotthuss.

Pour $\lambda \simeq 6$, la conductivité atteint une valeur optimale, interprétée comme le nombre de molécules d'eau qu'il est nécessaire d'avoir pour dissocier tous les groupes sulfoniques et assurer une très bonne efficacité du mécanisme de Grotthuss.

- Lorsque l'hydratation augmente ($10\% \leq \text{RH} \leq 60\%$, $6.2 \leq \lambda \leq 9.0$), la réorganisation des liaisons H autour des groupes ioniques SO_3^- et $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ continue de telle sorte que le proton s'éloigne du groupe sulfonate. L'absorption d'eau est linéaire avec le taux d'hydratation sur la courbe de sorption. La conductivité augmente faiblement. Ces mécanismes n'ont donc pas un effet essentiel sur la sorption et sur la diffusion du proton.

- A forte hydratation ($60\% \leq \text{RH}$, $9.0 \leq \lambda$), l'eau absorbée est majoritairement "bulk". Nous avons lié ce mécanisme à la forme concave de la courbe de sorption. L'eau, en tant que site hydrophile, absorbe facilement de nouvelles molécules d'eau.

Le caractère "bulk" de l'eau dans le Nafion permet d'interpréter la saturation du coefficient de diffusion locale vers une valeur très proche de l'eau "bulk" pour $\lambda = 10$ ($D_{loc} = 2.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$). Le ralentissement de l'eau à l'échelle moléculaire observé pour $\lambda < 10$ est alors expliqué par les interactions de l'eau avec les groupes sulfoniques, mises en évidence par IR jusqu'à $\lambda = 10.4$.

Les mécanismes d'hydratation, obtenus par analyse des spectres du Nafion, nous permettent d'interpréter certaines propriétés du Nafion qui varient avec le taux d'hydratation. Nous apportons ainsi un nouvel éclairage sur la relation entre teneur en eau et diffusion du proton dans le Nafion à l'échelle moléculaire.

Chapitre 3

Étude de l'hydratation de la membrane hybride Nafion-ZrP, comparaison à la membrane Nafion

Les membranes hybrides Nafion-ZrP ont été développées dans l'optique de créer un électrolyte performant à basse hydratation. Cependant aucune publication n'a déterminé pourquoi les propriétés des membranes en pile sont améliorées par la présence du composé ZrP. Au contraire, certains auteurs ont montré que la conductivité de la membrane diminue avec l'incorporation de ZrP dans le polymère. Or si nous voulons optimiser le système, il est primordial de savoir comment agit le composé ZrP dans la membrane Nafion.

Précédemment, nous avons étudié les mécanismes d'hydratation du Nafion par spectrométrie infrarouge. Nous voulons appliquer cette méthode pour déterminer les mécanismes d'hydratation qui ont lieu au sein de la membrane hybride Nafion-ZrP. Nous pourrions ensuite comparer ces mécanismes à ceux obtenus pour le Nafion.

Une telle étude n'a jamais été menée. Seuls Lee *et al* [92] ont caractérisé le ZrP dans la membrane Nafion par spectrométrie infrarouge mais sans étudier en détail l'hydratation de la membrane.

- La première partie de ce chapitre porte sur la caractérisation du ZrP au sein de la membrane Nafion. Avant de se lancer dans l'étude IR, nous cherchons à caractériser la présence de ZrP dans la membrane et la forme que prend ce ZrP. En effet, d'après Clearfield [93], ce composé peut être amorphe, ou cristallisé sous des formes différentes (α ou γ) selon sa méthode de synthèse.

Deux problématiques se sont dégagées lors de cette caractérisation. Il est difficile de caractériser le ZrP dans une membrane fine pour des problèmes de quantité de matière. Nous avons aussi noté que le ZrP au sein de la membrane ne semble pas seulement être cristallisé sous sa forme α mais est probablement sous plusieurs phases.

Pour répondre à ces deux remarques, nous réalisons des études RX et RMN d'une membrane commerciale et d'une membrane reconstituée. Dans un premier temps, le but est de déterminer un protocole d'insertion du ZrP dans la membrane. Dans un second temps, il faut voir si ce protocole est transposable à une membrane fine. La première partie de ce chapitre se termine par une comparaison des propriétés de sorption d'une membrane avec et sans ZrP.

- La deuxième partie de ce chapitre porte sur l'analyse d'une membrane fine Nafion-ZrP par spectrométrie infrarouge. Nous déterminons les spectres d'hydratation puis les spectres de base pour cette membrane, exactement comme nous l'avons fait pour la membrane reconstituée sans ZrP. Ensuite la comparaison avec les mécanismes d'hydratation du Nafion nous permet d'étudier l'influence du composé ZrP dans les mécanismes d'hydratation.

Sommaire

3.1	Présentation de la membrane hybride Nafion-ZrP	101
3.1.1	Protocole(s) de synthèse d'une membrane hybride Nafion-ZrP	101
3.1.2	Augmentation de la prise en eau	101
3.1.3	Diminution de la conductivité	101
3.1.4	Courbe de polarisation, amélioration des performances en pile	102
3.2	Caractérisation du ZrP dans une membrane hybride Nafion-ZrP	103
3.2.1	Incorporation du α -ZrP dans le Nafion : les données de la littérature	103
3.2.2	Nos outils de caractérisation	103
3.2.3	État de l'art : le phosphate de zirconium <i>ex situ</i> , un composé sous plusieurs phases	105
3.2.4	Caractérisation du ZrP "gel" et du α -ZrP par mesure de rayons X et de RMN ^{31}P solide	107
3.2.5	Création de la membrane hybride Nafion-ZrP à partir du protocole de Grot et Rajendran	112
3.2.6	Protocole de cristallisation <i>in situ</i>	114
3.2.7	Incorporation de ZrP dans une membrane reconstituée	116
3.2.8	Propriétés de sorption des différentes membranes	118
3.2.9	Conclusion : Structure et capacité de sorption des membranes reconstituées hybrides Nafion-ZrP	119
3.3	Étude par spectrométrie IR des interactions moléculaires eau-polymère dans la membrane hybride Nafion-ZrP	120
3.3.1	Attribution des bandes d'absorption	120
3.3.2	Spectre du Nafion-ZrP séché	122
3.3.3	Spectres d'hydratation de la membrane Nafion-ZrP	123
3.3.4	Évolution des spectres, description des spectres inter seuils	124
3.3.5	Obtention des spectres de base	127
3.3.6	Analyse quantitative des spectres infrarouges de la membrane Nafion-ZrP	133
3.3.7	Conclusion : Comparaison des mécanismes d'hydratation d'une membrane Nafion-ZrP et d'une membrane Nafion	135

3.1 Présentation de la membrane hybride Nafion-ZrP

3.1.1 Protocole(s) de synthèse d'une membrane hybride Nafion-ZrP

Il existe plusieurs protocoles de synthèse pour la membrane hybride [64, 94]. Le protocole majoritairement utilisé a fait l'objet d'un brevet déposé en 1999 par Grot et Rajendran [64] :

- La membrane Nafion est plongée dans une solution ZrOCl_2 1M à 80°C durant 4h à 6h.
- Elle est rincée à l'eau DI et plongée dans une solution acide H_3PO_4 1M 4h à une nuit à 80°C.
- Enfin elle est rincée dans l'eau DI bouillante.

Les prises en masse sont équivalentes pour toutes les publications, de l'ordre de 20%.

3.1.2 Augmentation de la prise en eau

Une étude de prise en eau comparée a été effectuée sur une membrane Nafion 115 et une membrane Nafion 115-ZrP par Yang *et al* [59]. Il a été démontré que la sorption à 80°C est plus importante pour la membrane hybride, et ce d'autant plus que le taux d'hydratation augmente. Vers 95% d'hydratation, λ varie de 10 pour le Nafion à 18 pour le Nafion-ZrP, alors qu'il a une valeur identique à 20% d'hydratation.

De plus, l'amélioration de la rétention d'eau à haute température a été mise en évidence par spectrométrie infrarouge [61].

La présence de ZrP augmente donc la prise en eau et améliore la rétention d'eau de la membrane.

3.1.3 Diminution de la conductivité

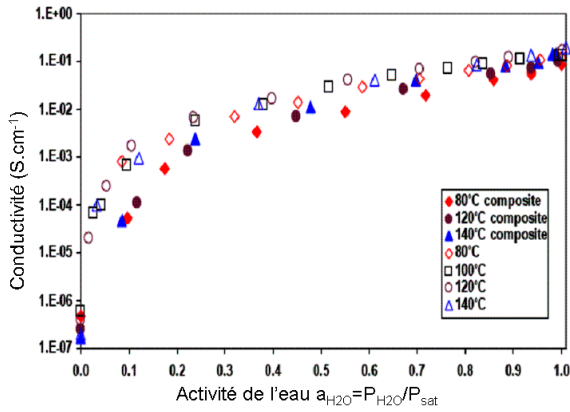


FIG. 3.1 – Comparaison entre la conductivité d'une membrane Nafion 115 (symbole vide) et d'une membrane hybride Nafion 115-ZrP (symbole plein), d'après Yang *et al* [59]

Cette amélioration manifeste des propriétés de sorption d'une membrane Nafion-ZrP devrait entraîner une augmentation de la conductivité de la membrane. Or Yang *et al* [59] ont montré que c'est l'inverse qui se produit. Nous avons reporté ci contre la courbe de conductivité mesurée en fonction de la température (80°C à 140°C) et de l'activité de l'eau (0 à 1).

A forte hydratation, les valeurs de conductivité sont équivalentes entre Nafion et Nafion-ZrP quelque soit la température. En revanche, à faible hydratation (activité de l'eau $a_{H_2O} < 0.2$), la conductivité de la membrane Nafion est un ordre de grandeur supérieure à celle de la membrane hybride.

Cette baisse de la conductivité pour la membrane hybride est mise en évidence par de nombreux auteurs. Costamagna *et al* [60], Alberti *et al* [94] ou Lee *et al* [92] font en effet le même constat avec des conductivités qui diminuent plus ou moins selon le taux d'hydratation et la température. La conductivité de la membrane Nafion-ZrP est au mieux identique à celle de la membrane Nafion, alors que l'objectif initial était d'améliorer cette propriété par l'incorporation du composé ZrP.

L'amélioration sur la prise en eau ne se répercute donc pas sur la conductivité de la membrane.

3.1.4 Courbe de polarisation, amélioration des performances en pile

Une grande majorité d'auteurs ont étudié, en plus de la conductivité de la membrane hybride, les performances de la membrane dans le système pile à combustible. Ils ont ainsi tracé les courbes de polarisation dans différentes conditions opératoires. Ils ont noté une amélioration notable des performances en pile à haute température et taux d'hydratation réduit [59, 60, 92]. Yang *et al* ont mesuré à 130°C, pour une activité de l'eau de 0.7, une résistivité en pile de la membrane Nafion de 9.8 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ alors qu'elle est seulement de 0.8 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour la membrane hybride dans les mêmes conditions.

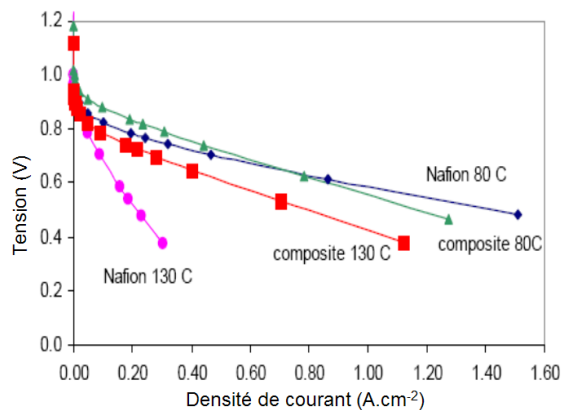


FIG. 3.2 – Comparaison entre la courbe de polarisation d'une membrane Nafion 115 et d'une membrane hybride Nafion 115-ZrP, d'après Yang *et al* [59]. Les conditions opératoires sont données par : Température de cellule 80°C, $P=1$ bar, température à l'anode 90°C, température à la cathode 88°C et température de cellule 130°C, $P=3$ bar, température à l'anode 130°C, température à la cathode 130°C.

La littérature indique donc que la conductivité de la membrane hybride est plus faible que celle de la membrane Nafion sans ZrP mais qu'en revanche les performances en pile à haute température et faible hydratation sont nettement améliorées par l'utilisation d'une membrane Nafion-ZrP.

Plusieurs hypothèses ont été proposées afin d'expliquer ces résultats conflictuels. D'après Costamagna *et al* [60], la présence de ZrP n'a aucune influence sur les mécanismes de conduction de l'ion H^+ dans la membrane. Le composé ne participe pas à la conduction, ce qui explique que la conductivité ne soit pas améliorée par l'incorporation du composé. Ce seraient alors seulement les propriétés de tenues mécaniques aux hautes températures qui seraient responsables de l'amélioration des performances en pile [59]. En effet la membrane Nafion possède une température de transition vitreuse proche de 110°C. Elle se dégrade à haute température, ce qui n'est plus le cas pour la membrane hybride, renforcée par la présence du composé ZrP.

Cette absence de participation du composé ZrP à la conduction protonique n'a jamais été clairement mise en évidence. Il faut donc aller plus loin dans l'étude de la membrane Nafion-ZrP afin de comprendre pourquoi il existe de telles différences sur les performances en pile à haute température et faible hydratation.

3.2 Caractérisation du ZrP dans une membrane hybride Nafion-ZrP

3.2.1 Incorporation du α -ZrP dans le Nafion : les données de la littérature

Le protocole d'insertion

Le paramètre défini pour mesurer la quantité de ZrP incorporé dans la membrane est la *prise en masse*, qui caractérise la différence de masse entre la membrane Nafion avant et après traitement. Soit m_0 la masse de la membrane Nafion 115 et $m_{hybride}$ la masse de la membrane hybride Nafion 115-ZrP, la prise en masse pm est donnée par l'équation :

$$pm(\text{en } \%) = 100 \cdot \frac{m_{hybride} - m_0}{m_0}$$

Dans la littérature [60, 59, 92, 95, 96], le protocole d'insertion du ZrP est calqué sur le brevet déposé par Grot et Rajendran [64].

Notre objectif étant d'étudier les interactions moléculaires entre eau et Nafion-ZrP, nous cherchons à connaître la structure moléculaire du composé ZrP dans la membrane.

Les limites de ces études : la caractérisation du ZrP dans la membrane Nafion

La présence de ZrP peut être mise en évidence par rayons X [59, 60, 97, 96]. Le diffractogramme de la membrane hybride est la somme du diffractogramme de la membrane et du diffractogramme du composé ZrP. Les pics déterminés pour le composé ZrP sont proches de ceux attendus pour la forme α [65].

Boutry *et al* [96] ont étudié la structure du ZrP par diffraction sur un large domaine angulaire (SAXS, WAXS). D'après leurs résultats, tout ou partie du ZrP est cristallisé sous la forme α et les particules ont la forme d'un ellipsoïde oblong de demi-grand axe 280 Å et demi-petit axe 35 Å. Cependant il semble que le composé incorporé ne soit pas identique à celui déterminé par Yang *et al*. Ces derniers n'ont pas observé le pic à $q = 0.85 \text{ Å}^{-1}$, présent sur le spectre mesuré par Boutry *et al* et caractéristique de la structure en couches du cristal α -ZrP. Il n'est donc pas évident que le ZrP soit uniquement en phase α dans le Nafion.

Par une étude de RMN du phosphore ^{31}P , Lee *et al* [92] ont mis en évidence trois environnements distincts autour du phosphore, ce qui est en désaccord avec la structure du α -ZrP, qui n'admet qu'un unique environnement. Pour expliquer ce constat, ils ont proposé que le ZrP se cristallise au sein de la membrane sous deux formes : α et γ . Nous verrons par la suite la structure de ces deux composés.

La structure du ZrP incorporé dans la membrane Nafion est donc mal définie. Selon les publications, le composé ZrP est sous plusieurs phases : α et γ . En fait, la structure semble dépendre très fortement des conditions de synthèse. Les résultats les plus aboutis ayant été déterminés par Boutry *et al* [96], nous utilisons le protocole de préparation proposé par cette équipe.

Notre premier objectif est de caractériser la forme du ZrP dans une membrane hybride Nafion 115-ZrP obtenu en appliquant le protocole de Boutry *et al*. Pour cela, nous avons choisi une approche en deux temps, en caractérisant tout d'abord le ZrP *ex situ* par diffraction de rayons X et RMN du ^{31}P , puis en comparant les résultats *ex situ* aux résultats dans la membrane.

Le but étant de fabriquer une membrane dans laquelle a été incorporée du ZrP sous sa forme α , nous nous sommes préférentiellement intéressés au α -ZrP.

3.2.2 Nos outils de caractérisation

Nous utilisons deux techniques de caractérisation : la diffraction de rayons X et la résonance magnétique nucléaire du solide pour l'atome de phosphore ^{31}P .

La diffraction de rayons X

La diffraction par rayons X est basée sur la création d'interférences par un réseau périodique lorsqu'il est soumis à un rayonnement électromagnétique. Ces interférences peuvent être mesurées et permettent de remonter aux grandeurs caractéristiques du réseau. Dans un cristal, ce réseau périodique est constitué par les plans d'atomes ordonnés.

Les spectres de diffraction sont réalisés à partir d'un diffractomètre Philips *X'Pert*. L'anode est en Co, de longueurs d'onde $\lambda K_{\alpha 1} = 1.78901$ nm et $\lambda K_{\alpha 2} = 1.79290$ nm. Elle est alimentée par une source 40kV-40mA. Deux types de spectre sont réalisés :

- Les spectres en $\theta - 2\theta$ (figure 3.3 (a)) sont mesurés sur un domaine $2\theta = 5^\circ - 75^\circ$. Sur ce domaine nous pouvons distinguer à la fois tous les pics les plus intenses du α -ZrP et les deux bosses du Nafion. Le pas est de 0.03° . Le pas de temps est de 5s pour les poudres ZrP, 10s pour les membranes commerciales Nafion 115 et Nafion 115-ZrP et 20s pour les membranes reconstituées Nafion et Nafion-ZrP.
- Les spectres en incidence rasante ($\omega \leq 1^\circ$ fixé, figure 3.3 (b)) sont mesurés sur un domaine $2\theta = 5^\circ - 45^\circ$. Cette technique a été utilisée afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Nous verrons en effet que certains pics, difficiles à mettre en évidence sur un spectre en $\theta - 2\theta$, ressortent nettement mieux du bruit sur un spectre à $\omega \leq 1^\circ$ fixé.

Nous avons optimisé ω . Il faut à la fois augmenter le trajet du faisceau dans l'échantillon et ne pas perdre du faisceau, susceptible de passer au dessus de l'échantillon. Nous avons obtenu $\omega = 0.7^\circ$ pour les poudres ZrP et $\omega = 1^\circ$ pour les membranes Nafion 115 et Nafion 115-ZrP. Le pas est toujours de 0.03° avec des pas de temps de 120s pour les poudres et 110s pour les membranes.

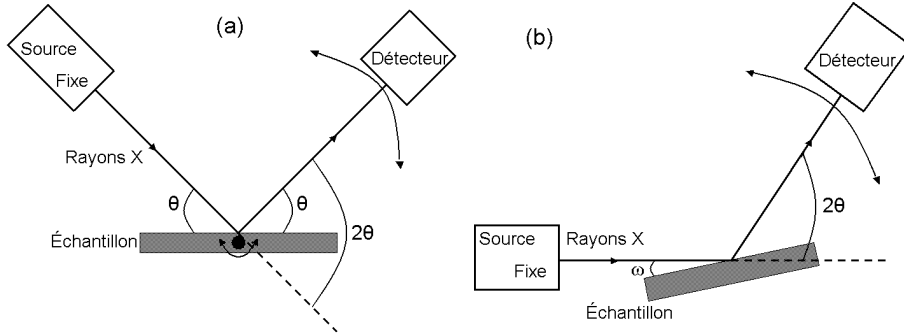


FIG. 3.3 – Type de mesures de diffraction par rayons X : (a) Montage en $\theta - 2\theta$, l'échantillon et le détecteur sont mobiles et (b) Montage en incidence rasante, l'angle ω est fixé, seul le détecteur se déplace

Notons qu'un spectre mesuré est une convolution du signal physique, dû au solide, par la résolution instrumentale. Les spectres obtenus ont été tous déconvolués en utilisant un spectre de référence, donnant la résolution expérimentale en fonction de l'angle θ dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les spectres mesurés.

Les analyses ont été faites par modélisation des pics à l'aide d'une fonction *pseudo-Voigt*, somme d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne.

Le logiciel de modélisation se nomme *Profit*. Les paramètres variables sont : la position du pic, son intensité, sa largeur à mi hauteur, son degré d'asymétrie (lié à la largeur latérale du faisceau, qui intervient principalement aux petits angles), le rapport μ/ζ (rapport du poids de la fonction gaussienne sur celui de la fonction lorentzienne) et le rapport de l'intensité des raies $K\alpha_2$ et $K\alpha_1$ fixé à 0.5 du fait de l'appareil utilisé.

Pour calculer la taille caractéristique l_c de chaque échantillon, nous utilisons la formule de Debye-

Avec :

Scherrer :	$l_c = \frac{K \cdot \lambda}{h_{1/2} \cdot \cos\theta} \quad (3.1)$	K	Facteur de forme	K=0.89
		λ	Longueur d'onde des rayons X	$\lambda = 1.78901$ Å
		$h_{1/2}$	Largeur à mi hauteur	en rad

La RMN ^{31}P du solide

Nous avons utilisé la RMN du solide à haute résolution par la technique de rotation à angle magique (MAS NMR : Magic Angle Spinning). L'analyse des spectres obtenus a eu pour but de déterminer l'environnement du phosphore dans les différents échantillons étudiés.

Il existe deux types de spectre en RMN du solide : SPMAS et CPMAS. Ces deux techniques sont complémentaires et apportent chacune des informations précieuses pour affiner la détermination des différents types de phosphore.

- Le spectre SPMAS (single pulse) mesure la relaxation directe de l'atome de P.

Cette technique demande des temps d'attente très longs car, une fois l'impulsion sur le phosphore terminée, il faut attendre le retour à l'équilibre du phosphore. Les temps de comptage peuvent être excessivement longs.

Nous choisissons des temps d'attente plus courts afin de diminuer les temps de comptage. Les spectres obtenus caractérisent alors préférentiellement les P mobiles, qui relaxent plus rapidement.

- Afin de sonder les P rigides, nous utilisons la technique CPMAS (cross polarization).

Lors de la mise en oeuvre de cette technique, il y a un transfert d'aimantation phosphores-hydrogènes. Le signal est fort, il n'est pas nécessaire de compter aussi longtemps qu'avec la technique SPMAS. Cette technique n'est pas quantitative.

La corrélation des résultats SPMAS et CPMAS permet d'avoir accès à tous les types de phosphore (mobiles et rigides) présents dans l'échantillon.

Les spectres RMN ont été effectués sur un appareil Bruker AVANCE 200, opérant à une fréquence de 200.13 MHz pour le ^1H et 81.961 MHz pour le ^{31}P . Les temps de répétition sont de 6s en SPMAS et 3s en CPMAS. La longueur de l'impulsion sur le ^{31}P est de $3.25\ \mu\text{s}$. Les poudres (environ 300 mg) et membranes (Nafion commercial : 8 cm x 1.5 cm x $125\ \mu\text{m}$, 300 mg à 20% en masse de ZrP (donc environ 60 mg de ZrP), Nafion reconstitué : 4 x 4mg = 16 mg à 15% en masse de ZrP (donc environ 2.5 mg de ZrP)) sont conditionnées dans des rotors cylindriques de diamètre 7 mm. La référence utilisée pour le zéro en déplacement chimique est le phosphate d'ammonium.

3.2.3 État de l'art : le phosphate de zirconium *ex situ*, un composé sous plusieurs phases

Le phosphate de zirconium existe sous plusieurs phases, les trois plus courantes étant le α -ZrP, le γ -ZrP et le ZrP amorphe.

Définition et protocole de synthèse du α -ZrP

Le phosphate de zirconium α a pour formule chimique $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le α -ZrP est décrit par une structure en couches. Chaque couche est constituée d'un plan d'atomes de Zr, chaque atome étant relié à 4 autres atomes par des ponts O-P-O. L'atome de P a trois liaisons P-OZr et une liaison P-OH de direction perpendiculaire à la couche d'atomes de Zr (figure 3.4).

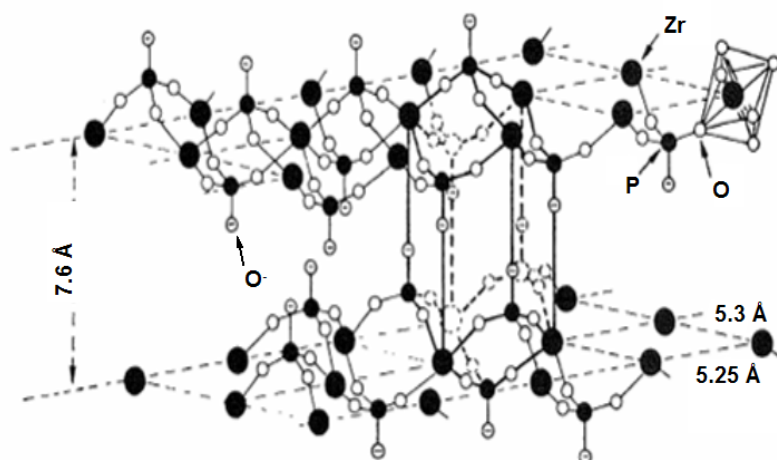


FIG. 3.4 – Structure idéalisée du phosphate de zirconium cristallisé sous sa forme α d'après Clearfield [98] NB : Les ions H^+ ne sont pas représentés

En diffraction par rayons X, le spectre du α -ZrP est bien défini. Le pic (002) est caractéristique de la distance inter couche. Il est caractéristique de la structure en couches du α -ZrP. Nous allons comparer nos spectres de diffraction au spectre théorique, calculé par le programme POWD-12++ (1997) à partir de la structure déterminée par Clearfield [65]. D'après Clearfield, le α -ZrP est cristallisé dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1c$ et de cellule unité : $a=9.076 \text{ \AA}$, $b=5.298 \text{ \AA}$, $c=16.220 \text{ \AA}$ et $\beta=111.5^\circ$.

En RMN du ^{31}P , les auteurs obtiennent un pic unique à -18.7 ppm [99, 100, 101] (référence : H_3PO_4 pur), attribué au P de type $\text{HO-P}(-\text{OZr})_3$.

Il existe deux protocoles proposés pour préparer le α -ZrP :

- Un premier protocole [98] utilise de l'acide fluorhydrique HF dans lequel est dissous un sel de zirconium. Une solution de H_3PO_4 est ajoutée et la solution obtenue est soumise à une lente évaporation à 60°C .

- Le second protocole [93] se décompose en plusieurs étapes :

- Une solution de H_3PO_4 2M est mélangée à une solution de ZrOCl_2 1M. Le solide obtenu est filtré et rincé à l'eau DI. Il est alors séché dans une étuve à $45\text{--}50^\circ\text{C}$ durant une nuit.

Un premier échantillon, nommé *ZrP "gel"* est prélevé sur ce solide.

- Le reste du solide est versé dans un ballon contenant une solution H_3PO_4 de concentration C. Le mélange est chauffé à reflux durant une durée Δ_t . Un thermomètre est placé dans le ballon permettant de connaître la température d'ébullition de la solution : $T_{eb} = 112^\circ\text{C}$. Après être revenu à 50°C , le mélange est filtré et rincé à l'eau DI. Le solide est mis à l'étuve jusqu'à séchage complet à 50°C .

Les échantillons issus de cette cristallisation sont nommés *ZrP-C- Δ_t* selon la concentration C en H_3PO_4 et la durée Δ_t du reflux.

Nous choisissons ce second protocole de cristallisation, plus simple et plus sain à mettre en oeuvre. Clearfield *et al* [63, 93] ont étudié l'influence de la concentration en H_3PO_4 sur la cristallinité du ZrP lors du chauffage à reflux. Pour une durée $\Delta_t = 48\text{h}$ identique, ils ont fait varier C de 0.5M à 12M. Ils en ont conclu que Le ZrP est d'autant mieux cristallisé que la concentration H_3PO_4 est élevée. Ils ont obtenu un composé très bien cristallisé avec $C = 12\text{M}$ et $\Delta_t = 48\text{h}$.

Définition du γ -ZrP

Le phosphate de zirconium γ a pour formule chimique $\gamma\text{-Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le protocole de synthèse [102] est distinct du protocole utilisé pour la phase α . Il est nécessaire de chauffer à reflux un mélange ZrOCl_2 et H_3PO_4 tout comme le protocole précédent, mais la solution est ensuite placée dans une autoclave et chauffée à 190°C durant 120h. Le solide est ensuite rincée à l'eau DI et séchée en dessiccateur à température ambiante. Aux vues des conditions drastiques de température nécessaire à la formation du ZrP sous sa forme cristallisée γ , le ZrP que nous avons préparé ne devrait présenter que sa phase cristalline α .

Le γ -ZrP est cristallisé dans un système monoclinique de groupe d'espace $P2_1$, de cellule unité : $a=5.3825 \text{ \AA}$, $b=6.6337 \text{ \AA}$, $c=12.4102 \text{ \AA}$ et $\beta=98.687^\circ$ [102].

En RMN du ^{31}P , le γ -ZrP a été caractérisé par deux pics distincts à -9.4 et -27.4 ppm [100, 101] (référence : H_3PO_4 pur), attribués respectivement au P de type $(\text{HO})_2\text{-P}(-\text{OZr})_2$ et $\text{P}(-\text{OZr})_4$.

Définition du ZrP "gel"

Le protocole de préparation est présenté au paragraphe précédent : "définition et protocole de synthèse du α -ZrP".

Le composé ZrP "gel" a été étudié par diffraction de rayons X [63, 93, 103, 104, 105]. Le spectre présente des pics larges, caractéristiques d'un gel amorphe. D'après Clearfield *et al* [93], le pic (002) sur le spectre du composé ZrP "gel" se déplace selon que le composé est sec ou humidifié, ce qui n'est pas le cas pour le composé α -ZrP.

Bogdanov *et al* [103] ont réalisé des mesures de diffusion de neutrons et diffraction par rayons X sur le ZrP "gel" à différents taux d'humidité. Ils en ont conclu que le ZrP "gel" est un gel polymère formé de fragments branchés de structure cristalline α -ZrP. Trobajo *et al* [104] ou Pan *et al* [105] ont mesuré des spectres de rayons X du ZrP amorphe mais sans discuter de la structure d'un tel composé.

D'après les données de Hudson et Workman [101], le ZrP "gel" présente 3 pics en RMN du phosphore (CPMAS), situés à -12.7 ppm, -20.35 ppm (pic principal) et -26 ppm (épaulement). Soit Q la connectivité de l'atome de P, c'est à dire le nombre de liaisons OZr acceptées par l'atome de P, Hudson et Workman ont proposé d'associer chaque pic à un atome de P de différentes connectivités, respectivement Q^2 , Q^3 et Q^4 . D'après Hudson et Workman, le solide ZrP "gel" serait alors principalement constitué de α -ZrP avec un mélange minoritaire de phase γ .

Conclusion : les trois phases du ZrP

D'après la littérature, le phosphate de zirconium existe communément sous trois phases :

- Deux phases sont cristallisées : phase α et phase γ . Le groupe d'espace est le même : $P2_1$ mais les grandeurs de la cellule unité sont différentes. De plus, l'environnement du phosphore permet de distinguer facilement les deux phases : il est de connectivité Q^3 ($HO-P(-OZr)_3$) dans la phase α , et Q^2 et Q^4 ($(HO)_2P(-OZr)_2$ et $P(-OZr)_4$) dans la phase γ .
- La phase "gel" est définie comme une phase amorphe ou semi cristallisée en phases α et γ selon les publications. Le plus probable est que cette phase dépend fortement des conditions opératoires et qu'il faut donc à chaque fois étudier la structure du composé.

3.2.4 Caractérisation du ZrP "gel" et du α -ZrP par mesure de rayons X et de RMN ^{31}P solide

Distinction entre ZrP cristal et ZrP amorphe par diffraction de rayons X

En nous basant sur les résultats obtenus par Clearfield *et al* [63, 93], nous avons préparé 4 échantillons :

- ZrP-gel : 100 mL de solution $ZrOCl_2$ 1M mélangée dans 100 mL de solution H_3PO_4 2M. Après rinçage à l'eau DI puis séchage à l'étuve 50°C une nuit, nous obtenons : $m_{ZrP-gel} \simeq 40g$.
- ZrP-4M-24h : 4 g de ZrP-gel dans 200 mL de solution H_3PO_4 4M chauffée à reflux 24h. Après rinçage puis séchage, nous obtenons : $m_{ZrP-4M-24h} \simeq 0.8 g$ (20% de la masse initiale).
- ZrP-8M-24h et ZrP-8M-48h : 4 g de ZrP-gel dans 200 mL de solution H_3PO_4 8M chauffée à reflux respectivement 24h et 48h. Nous obtenons $m_{ZrP-8M-24h} \simeq 0.6 g$ (15% de la masse initiale) et $m_{ZrP-8M-48h} \simeq 0.5 g$ (12.5% de la masse initiale).

Les 4 spectres mesurés ainsi que les pics calculés d'après la référence [65] sont représentés sur la figure 3.5. Le tableau 3.7 est le résultat de la modélisation des pics de diffraction par une fonction pseudo-Voigt. Le tableau 3.6 donne les tailles caractéristiques des cristallites pour chaque échantillon.

Les deux spectres 1-ZrP-8M-48h, 2-ZrP-8M-24h sont identiques (figure 3.5). La position et l'intensité des pics est équivalente aux valeurs tabulées. Les deux composés sont donc bien α -ZrP. D'après l'équation de Debye-Scherrer (équation 3.1, page 104), la taille caractéristique des échantillons est respectivement de $499 \pm 93 \text{ \AA}$ et $469 \pm 91 \text{ \AA}$. Il n'est donc pas nécessaire de synthétiser le solide durant 48h dans l'acide phosphorique, 24h est une durée suffisante.

Sur le spectre 3-ZrP-4M-24h (figure 3.5), les pics se sont élargis. Les deux pics situés vers 29.5° se recouvrent, tout comme les trois pics autour de 40° . De plus, les rapports d'intensité évoluent. Le composé est donc nettement moins bien cristallisé. La taille des cristallites est environ trois fois plus faible que dans l'échantillon ZrP-8M-24h. Cela dénote la forte influence de la concentration en H_3PO_4 sur la cristallisation du ZrP.

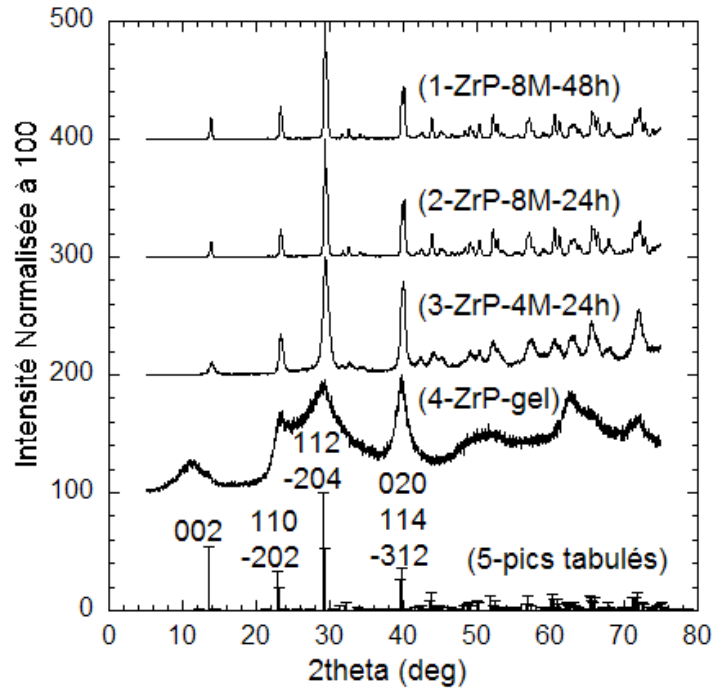


FIG. 3.5 – Spectres de rayons X de 4 poudres ZrP de cristallinité distincte (1)ZrP-8M-48h, (2)ZrP-8M-24h, (3)ZrP-4M-24h, (4)ZrP-gel et (5)pics tabulés d'après [65]. L'origine des 4 spectres a été décalée afin de mieux les différencier.

ZrP	gel	4M 24h
taille (Å)	106	148
écart type (Å)	39	50
ZrP	8M 24h	8M 48h
taille (Å)	469	499
écart type (Å)	91	93

FIG. 3.6 – Taille caractéristique (en Å) des cristallites pour chaque échantillon

pic n°	ZrP gel	ZrP 4M-24h	ZrP 8M-24h	ZrP 8M-48h	données d'après [65]				
					2θ (en deg)	h	k	l	I
0	10.845								
1	12.901	13.982	13.887	13.870	13.616	0	0	2	54.3
2	23.513	23.289	23.285	23.285	22.994	1	1	0	33.4
3	24.549	23.604	23.516	23.525	23.227	-2	0	2	19.5
4	29.410	29.362	29.334	29.323	29.070	1	1	2	100
5	29.921	29.650	29.642	29.633	29.373	-2	0	4	53.1
6		31.635	31.726	31.719	31.436	2	1	0	3.6
7		32.736	32.576	32.571	32.334	-2	1	3	7.6
8	39.871	39.736	39.772	39.763	39.471	0	2	0	26.3
					39.529	1	1	4	26.3
9	40.557	40.062	40.120	40.104	39.813	-3	1	2	36.1
10		44.022	43.873	43.874	43.600	2	0	4	8.6
11		45.171			43.712	-1	1	6	15.5
12		52.073	52.175	52.163	51.884	2	2	2	13.2
13		52.895	52.763	52.757	52.239	1	1	6	4.1
					52.488	-2	0	8	8.1
14	61.314	60.447	60.484	60.476	60.255	2	2	4	14.4
15	62.941	61.145	61.184	61.180	60.442	0	1	8	9.2

FIG. 3.7 – Positions des pics (en deg) pour ZrP-gel, ZrP-4M-24h, ZrP-8M-24h et ZrP-8M-48h et comparaison aux valeurs issues de la référence [65]

Le spectre 4-ZrP-gel présente à la fois des pics cristallins et des bosses amorphes. Les positions des pics sont identiques aux positions déterminées pour le cristal α -ZrP. Cependant le pic (002) vers 13.6° , caractéristique de la structure en couche du cristal, semble caché par une bosse amorphe autour de 10.8° . Selon Bogdanov *et al* [103], cette bosse est en fait une évolution de la position du pic (002). Ce pic se décalerait vers les petits angles avec l'hydratation à cause de l'absorption de molécules d'eau entre les plans de Zr (figure 3.4) qui aurait pour effet d'augmenter la distance entre ces plans.

Afin de vérifier cette hypothèse nous séchons la poudre ZrP à 60°C dans une enceinte sous vide pendant une nuit. Le spectre obtenu est représenté figure 3.8, avec un zoom sur le domaine $[5^\circ-18^\circ]$. La bosse se décale de 10.8° à 11.8° (environ 9.5 à 8.7 Å). Ce décalage va dans le sens de l'explication donnée par Bogdanov *et al*.

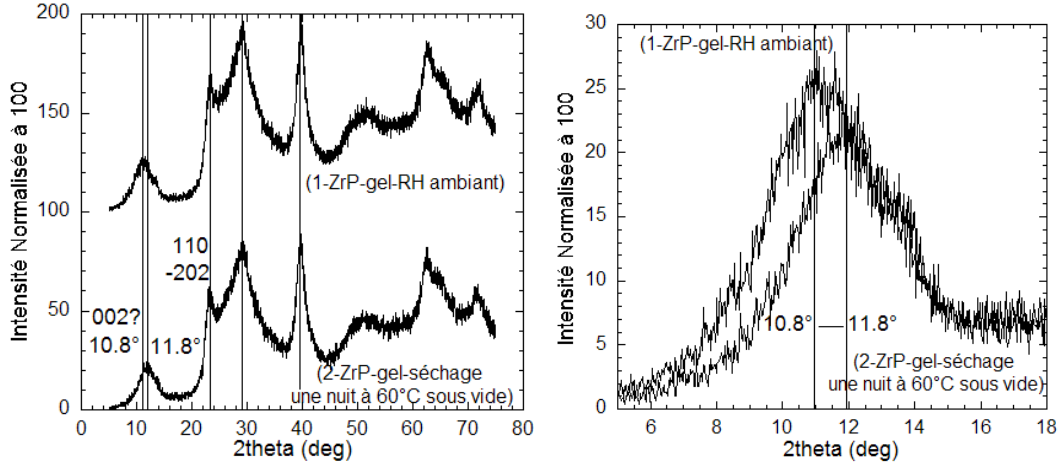
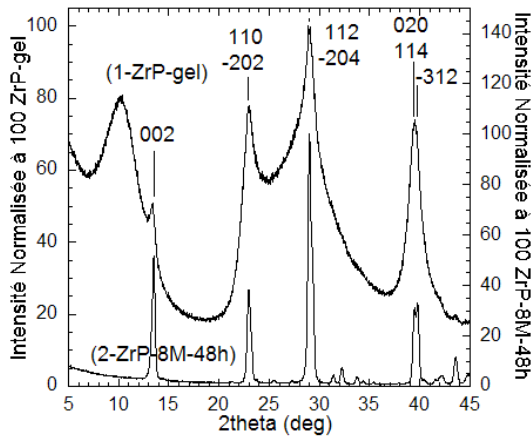


FIG. 3.8 – Spectres de rayons X de la poudre ZrP-gel à (1) RH ambient et (2) après séchage une nuit à 60°C sous vide ; zoom sur le domaine $[5^\circ-18^\circ]$

Nous constatons que les positions des autres pics ne varient pas. Or un calcul simple montre qu'une variation de d_{002} d'environ -1 Å entraîne une variation égale de la valeur c de la maille cristalline et donc par exemple un décalage des pics (110) et (-202) respectivement de -0.6° et -1.2° . Ce décalage n'est pas observé expérimentalement (figure 3.8). Nous en concluons que l'hypothèse proposée par Bogdanov *et al* est erronée. La bosse à 10° n'est pas un décalage du pic (002) mais bien une bosse amorphe, dont la position varie avec l'hydratation. Si une partie de l'échantillon ZrP-gel est cristallisée α , comme semble le prouver les pics vers 23.5° , 29.5° et 40.0° , le pic à 13.6° est probablement caché sous la bosse amorphe. Afin de vérifier cette hypothèse, nous mesurons un spectre de diffraction à $\omega=0.7^\circ$ fixé de l'échantillon ZrP-gel (à RH ambient) afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit aux petits angles.



La bosse amorphe à 10° et le pic cristallin à 13.6° sont très bien différenciés (figure 3.9). Nous pouvons en conclure une structure approchée pour l'échantillon ZrP-gel, composé d'une phase α -ZrP et d'une phase amorphe. Nous avons déterminé une taille de cristallites de l'ordre de 100 Å. Cependant nous n'avons pas quantifié la part d'amorphe sous chaque pic. Nous prenons donc cette valeur comme une simple indication.

FIG. 3.9 – Spectres de rayons X à $\omega=0.7^\circ$ fixé de la poudre (1) ZrP-gel et (2) ZrP-8M-48h

Conclusion : caractérisation du ZrP par diffraction de rayons X

Le α -ZrP fabriqué dans une solution de H_3PO_4 8M durant 48h permet d'obtenir un composé très bien cristallisé. Cela nous a permis d'obtenir un spectre de référence pour le ZrP cristallisé sous sa forme α , qui nous sera très utile par la suite pour caractériser le composé obtenu dans la membrane Nafion.

Le ZrP "gel" est semi cristallin, avec des bosses amorphes bien visibles sur le spectre. Ce composé ZrP conserve-t-il la même structure chimique que le α -ZrP ? Pour répondre à cette question, nous observons par RMN du ^{31}P l'environnement du phosphore dans deux échantillons du ZrP, le mieux cristallisé : ZrP-8M-48h et le moins cristallisé : ZrP-gel.

5 environnements autour du P pour le ZrP "gel" contre un unique pour le α -ZrP

L'objectif est de voir si l'environnement du P est différent dans l'échantillon ZrP "gel" et l'échantillon ZrP cristallisé sous forme α .

Les 4 spectres CPMAS et SPMAS des échantillons ZrP-8M-48h et ZrP-gel sont représentés sur les figures 3.10 et 3.11.

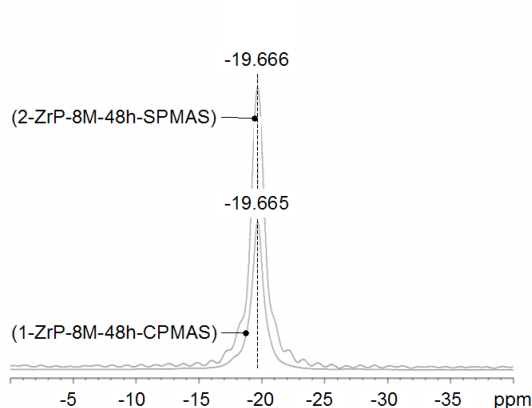


FIG. 3.10 – Spectres RMN du ^{31}P de ZrP-8M-48h (1)CPMAS et (2)SPMAS

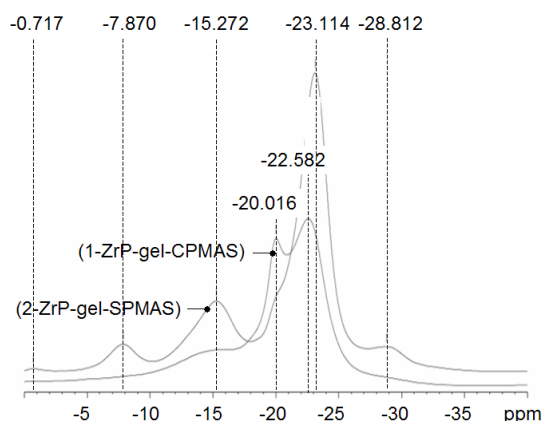


FIG. 3.11 – Spectres RMN du ^{31}P de ZrP-gel (1)CPMAS et (2)SPMAS

Les spectres RMN SPMAS et CPMAS de l'échantillon ZrP-8M-48h sont d'interprétation aisée. Les rayons X ont mis en évidence la structure α -ZrP de cet échantillon. Le P admet alors un unique environnement, confirmé par les mesures RMN. Cet environnement est constitué de trois liaisons O-Zr et une liaison O-H : $\text{HO-P}(-\text{OZr})_3$. Pour le ZrP-8M-48h, il n'existe qu'un seul type de P dans cet échantillon, de connectivité égale à 3, notée Q^3 .

Les 5 pics visibles sur le spectre SPMAS de l'échantillon ZrP-gel sont cohérents avec l'hypothèse que le déplacement chimique est fonction de la connectivité du phosphore avec une ou plusieurs liaisons O-Zr (Hudson et Workman [101]).

Par hypothèse, le phosphore est majoritairement Q^3 (entouré d'une structure chimique $\text{HO-P}(-\text{OZr})_3$). Le pic le plus intense, à -23.11 ppm, représente donc ce type de P.

Traçons alors la position des déplacements chimiques en fonction de la connectivité (figure 3.12). Le résultat est une droite de coefficient directeur -7.1 ppm^{-1} , en accord avec le résultat obtenu à partir des données de Hudson et Workman [101] et Liu *et al* [106] : -6.9 ppm^{-1} . Le décalage en déplacement chimique, constant : 2.7 ppm, vient probablement du fait que le zéro de déplacement chimique a été réalisé avec une référence acide phosphorique H_3PO_4 par Hudson et Liu tandis que nous utilisons comme référence le phosphate d'ammonium.

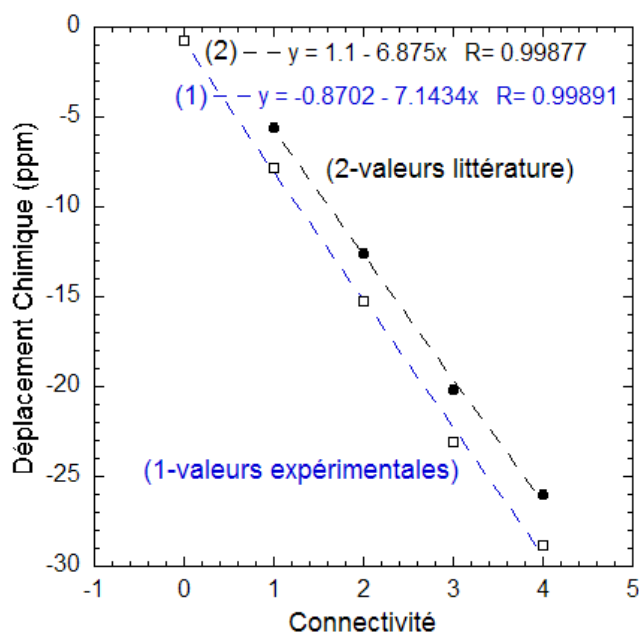


FIG. 3.12 – Déplacement chimique en fonction de la connectivité supposée du P avec O-Zr (1-valeurs expérimentales) et (2-valeurs d'après [101] et [106])

Pour décrire le spectre CPMAS de l'échantillon ZrP-gel, il faut avoir à l'esprit que cette technique caractérise les P rigides et entourés d'atomes d'hydrogène ^1H .

- Si le P est uniquement entouré de liaison OH (Q^0), tous les mouvements de rotation sont autorisés. Dans ce cas, le couplage dipolaire phosphores-hydrogènes ne peut avoir lieu.
- Si le P est relié à la matrice Zr par une unique liaison (Q^1), il est probablement en rotation rapide autour de cette liaison ce qui a le même effet que précédemment.
- Enfin si le P n'est relié qu'à des groupes O-Zr (Q^4), il ne peut y avoir de couplage dipolaire puisqu'il n'est pas en interaction avec des atomes d'hydrogène.

Seuls les phosphores possédant 2 ou 3 liaisons avec O-Zr (Q^2 ou Q^3) seraient alors visibles sur le spectre CPMAS, ce qui est effectivement le cas.

Conclusion : caractérisation du ZrP par RMN du ^{31}P

Le pic à -20 ppm est présent sur les spectres SPMAS et CPMAS de l'échantillon ZrP-gel. D'après les analyses précédentes, le pic à -20 ppm est le pic caractéristique d'un P Q^3 dans le cristal α -ZrP tandis que le pic à -23 ppm représente un P Q^3 dans l'échantillon ZrP-gel. Nous proposons l'hypothèse que des P de connectivité identique mais agencés dans une structure différente (ZrP amorphe ou cristal α -ZrP) ne vont pas sortir au même déplacement chimique.

A partir de cette hypothèse nous en déduisons une conclusion identique aux résultats de rayons X, à savoir que l'échantillon ZrP-gel est semi cristallin. Le ZrP "gel" est constituée d'une partie cristallisée sous forme α -ZrP (-20 ppm) et d'une partie amorphe mais toujours de connectivité Q^3 (-23.1 ppm). Une dernière partie, minoritaire et probablement amorphe, est composée de P de connectivités Q^0 (-0.7 ppm), Q^1 (-7.9 ppm), Q^2 (-15.3 ppm) et Q^4 (-28.8 ppm).

Les données rayons X et RMN nous ont permis de caractériser la structure du ZrP cristallin α et du ZrP "gel". Nous allons maintenant faire de même pour le composé ZrP incorporé dans la membrane Nafion.

3.2.5 Création de la membrane hybride Nafion-ZrP à partir du protocole de Grot et Rajendran

L'objectif de cette section est de caractériser la structure du ZrP inséré dans la membrane Nafion à l'aide du protocole "habituel" de Grot et Rajendran [64, 60, 59, 92, 95, 96].

Nous plongeons une membrane commerciale Nafion 115 (lavée à l'acide HCl) dans un bain ZrOCl_2 1M à 80°C durant 4h. Nous sortons et rinçons la membrane à l'eau DI à température ambiante. Nous la plongeons ensuite dans un bain H_3PO_4 1M à 80°C durant 2h puis la rinçons à nouveau.

Sur une vingtaine d'échantillons Nafion 112 et Nafion 115, de masse initiale respectivement égale à 60 mg et 90 mg, nous obtenons une prise en masse d'environ 24% avec une bonne reproductibilité.

Caractérisation d'un composé ZrP "gel" dans la membrane hybride par diffraction de rayons X

La figure ci-contre représente les spectres de la membrane commerciale Nafion 115 sans ZrP, de la membrane N115-ZrP et de la poudre ZrP-gel.

Nous pouvons distinguer sur le spectre N115-ZrP les pics dus à la membrane Nafion et ceux dus au composé ZrP inséré à l'intérieur de la membrane.

Il n'est pas du tout évident que le ZrP incorporé dans la membrane soit sous forme cristallisé α . Le ZrP est plus probablement sous la forme déterminée précédemment pour la poudre ZrP "gel" (section 3.2.4) que sous la forme α de la poudre ZrP-8M-48h.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous modélisons comme précédemment les pics dus au ZrP : tableau 3.14. Seuls 4 pics sont bien définis et peuvent être effectivement modélisés. Les autres pics sont trop proches les uns des autres et se superposent.

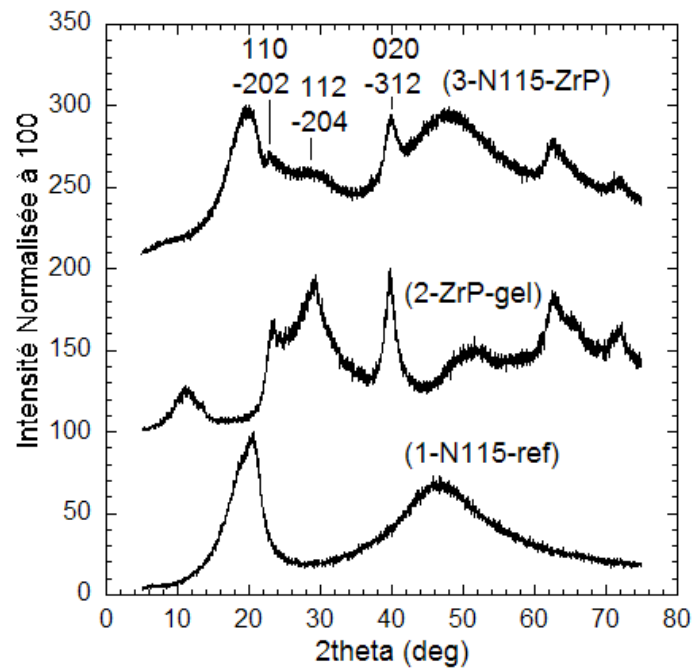


FIG. 3.13 – Spectres RX de la membrane Nafion 115 sans ZrP (1-N115-ref) et de la poudre ZrP-gel (2-ZrP-gel) et de la membrane hybride N115-ZrP (3-N115-ZrP)

pic n°	ZrP dans N115	données d'après [65]				
		2θ (en deg)	h	k	l	I
4	28.826	29.070	1	1	2	100
5	31.415	29.373	-2	0	4	53.1
8	39.727	39.471	0	2	0	26.3
		39.529	1	1	4	26.3
9	40.213	39.813	-3	1	2	36.1

FIG. 3.14 – Position des pics (en deg) pour le ZrP inséré dans la membrane Nafion 115 et comparaison aux valeurs issues de la référence [65]

Comme dans le cas du ZrP sous forme "gel", les positions des 4 pics modélisés sont proches des valeurs tabulées pour le α -ZrP (tableau 3.14). Sur le spectre de la membrane hybride N115-ZrP (spectre (3) figure 3.13), nous distinguons la bande amorphe vers 10° et une absence du pic (002) situé vers 13.6°, caractéristique de l'inter couche α -ZrP. Ces résultats vont dans le sens d'un ZrP incorporé majoritairement en phase amorphe dans la membrane. Nous calculons une valeur approchée de la taille des cristallites : 62 ± 23 Å, qui est l'ordre de grandeur trouvé pour l'échantillon ZrP-gel.

Pour étoffer cette étude, nous mesurons les spectres de RMN du ^{31}P de la membrane Nafion-ZrP. Nous menons cette étude dans un souci de comparaison avec les spectres RMN obtenus à partir des échantillons de ZrP *ex situ*.

Mise en évidence de plusieurs environnements autour du P par RMN du solide

Le spectre SPMAS de la membrane hybride N115-ZrP est représenté sur la figure 3.15 et comparé au spectre SPMAS de l'échantillon ZrP-gel.

Le spectre de la membrane hybride présente trois pics attribués à trois types de P, de connectivité 2, 3 et 4. Le P présent dans le ZrP incorporé *in situ* semble avoir un environnement équivalent au P de la poudre ZrP "gel", ce qui renforce l'hypothèse selon laquelle le ZrP *in situ* aurait la même structure que la poudre ZrP "gel". Notons que les deux premiers pics n'apparaissent pas. La quantité de P de type $\text{P}(\text{OH})_4$ et $\text{ZrO-P}(\text{OH})_3$ est donc très faible en comparaison des P de connectivité supérieure.

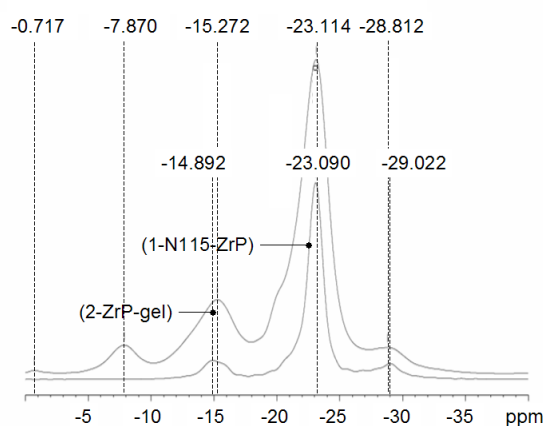


FIG. 3.15 – Spectres RMN SPMAS de la membrane hybride N115-ZrP (1-N115-ZrP), de la poudre ZrP "gel" (2-ZrP-gel)

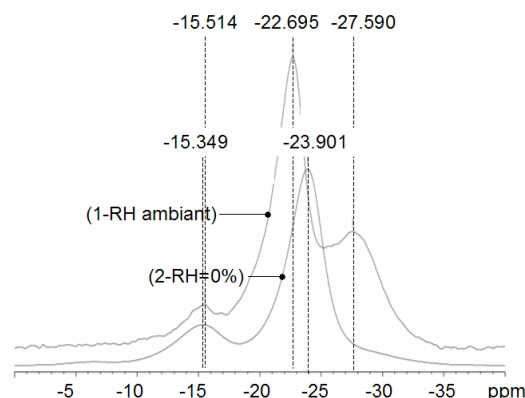


FIG. 3.16 – Spectres RMN CPMAS de la membrane hybride N115-ZrP à humidité ambiante (1-humidité ambiante), séchée une nuit à 60°C sous vide (2-séchée)

Le spectre CPMAS de la membrane N115-ZrP (figure 3.16) n'est en revanche plus en accord avec celui du ZrP "gel" (figure 3.11).

- Le pic à -20 ppm, observable sur le spectre CPMAS de la poudre ZrP "gel" n'est pas observé sur le spectre CPMAS de la membrane hybride. Nous avons attribué ce pic à un P Q^3 dans un domaine cristallisé α . Son absence signifie alors que le ZrP dans la membrane est moins bien cristallisé que le ZrP sous forme "gel", ce qui est totalement en accord avec les résultats de rayons X.
- Le pic à -27.6 ppm, attribué à un P Q^4 est présent sur le spectre de la membrane hybride tandis qu'il est éteint sur le spectre ZrP-gel.

Le ZrP "gel" avait été conditionné en séchant la poudre une nuit à 60°C sous vide, ce qui n'a pas été fait sur la membrane. Or, à RH ambiante, la membrane contient de l'eau, il existe donc toujours des interactions dipolaires entre les atomes de P et les atomes d'H proches. Cette hypothèse est validée par le spectre CPMAS de la membrane séchée (une nuit à 60°C sous vide), ajouté sur la figure 3.16. L'eau étant pratiquement absente dans la membrane, le phosphore Q^4 ne peut plus interagir avec les atomes d'hydrogène et il devient invisible sur le spectre CPMAS.

Conclusion : Un composé ZrP loin d'être cristallisé α

D'après les résultats RX et RMN, le composé ZrP précipité dans la membrane Nafion par le protocole proposé dans la littérature est un composé majoritairement amorphe. Il possède quelques domaines semi cristallins, cristallisés probablement sous forme α , les cristallites mesurant environ 60 Å. Dans les domaines amorphes, les atomes de P possèdent trois environnements distincts : $(\text{ZrO})_2\text{P}(\text{OH})_2$, $(\text{ZrO})_3\text{P-OH}$ et $(\text{ZrO})_4\text{P}$.

3.2.6 Protocole de cristallisation *in situ*

L'étude précédente nous a fait prendre conscience que le composé ZrP obtenu par le protocole de Grot et Rajendran est très mal cristallisé dans la membrane. Nous avons été intrigué par ce résultat et avons cherché à obtenir un composé bien cristallisé.

Adaptation du protocole de Clearfield

Le protocole proposé par Clearfield *et al* [93] pour cristalliser la poudre α -ZrP *ex situ* (section 3.2.3), est adapté afin de cristalliser du ZrP sous forme α dans une membrane hybride Nafion-ZrP. Nous partons de la membrane hybride N115-ZrP précédemment synthétisée et la plongeons 24h dans une solution H_3PO_4 8M chauffée à reflux.

L'échantillon est laissé 24h à 112°C (température d'ébullition de la solution H_3PO_4 8M). Cette température est proche de la T_g du Nafion (110°C d'après Yang *et al* [59]). Il est donc naturel de s'interroger sur les conséquences de ce traitement sur la structure de la membrane obtenue.

De plus, le ZrP est manifestement soluble dans H_3PO_4 chauffé à reflux au delà de 5M [107]. A une concentration de 8M, le ZrP incorporé dans la membrane risque de dissoudre.

Nous réalisons le spectre de diffraction X de la membrane obtenue. Ce spectre est représenté sur la figure ci-contre, comparé au spectre de la membrane N115 de départ, avant incorporation du ZrP.

Les deux spectres sont identiques. A l'échelle nanométrique, la structure n'est donc pas affectée par le traitement. En revanche, Le ZrP contenu au départ dans la membrane s'est totalement dissout en solution.

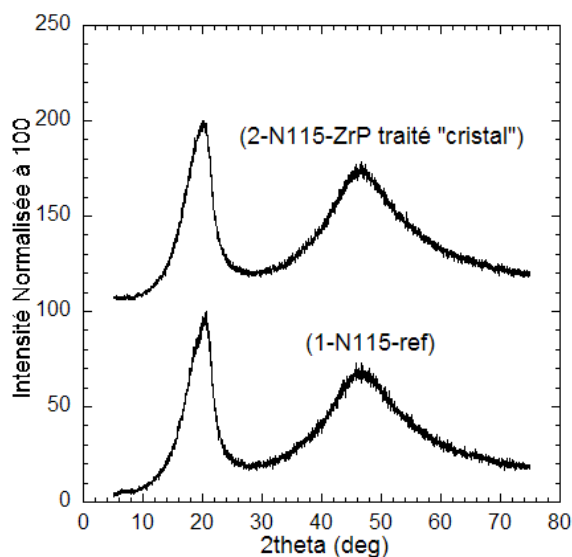


FIG. 3.17 – Spectres RX de la membrane Nafion 115 sans ZrP (1-N115-ref) et de la membrane hybride N115-ZrP traité pour obtenir du ZrP cristallisé (2-N115-ZrP traité "cristal")

Pour cristalliser le ZrP *ex situ*, nous avons mélangé 4 g de ZrP "gel" dans 200 mL de solution H_3PO_4 8M (section 3.2.4). Nous avons récupéré environ 0.6 g de α -ZrP, le reste de la poudre ayant été dissoute. A partir d'une certaine quantité de poudre ZrP "gel", le composé cesse de se dissoudre. Nous avons décidé d'ajouter à la solution H_3PO_4 8M (100 mL) de la poudre ZrP "gel" en excès (2 g) afin d'éviter la dissolution du ZrP contenue dans la membrane.

Le protocole complet est donc le suivant :

- La membrane N115 est lavée à l'acide, puis le ZrP précipite *in situ* en plongeant la membrane 4h dans une solution ZrOCl_2 1M à 80°C puis 2h dans une solution H_3PO_4 1M à 80°C.
- La membrane N115-ZrP est ensuite placée dans un ballon contenant une solution H_3PO_4 8M et de la poudre ZrP "gel" en excès. La solution est chauffée à reflux durant 24h. La figure 3.18 représente le schéma du montage utilisé pour cristalliser le ZrP dans la membrane. La membrane est ensuite rincée par 2 bains d'eau DI 1h à température ambiante, cela afin d'éliminer toute trace de poudre ZrP qui aurait pu se déposer à la surface de la membrane.

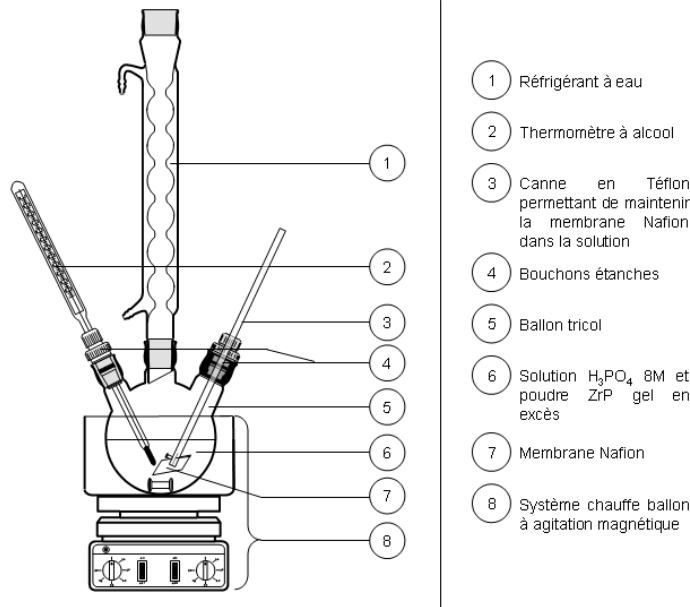


FIG. 3.18 – Montage mis en place pour cristalliser le ZrP dans une membrane Nafion hybride

La membrane hybride issue de ce protocole est nommée *N115-ZrP-cristal*. La prise en masse de ZrP d'une telle membrane hybride a diminué d'environ 10% par rapport à la même membrane N115-ZrP avant traitement à l'acide phosphorique bouillant.

La prise en masse totale de ZrP entre la membrane N115 sans ZrP et la membrane N115-ZrP-cristal vaut donc $pm = 14\%$.

Une cristallisation *in situ* réussie

Le spectre rayons X est réalisé sur le même intervalle et avec les mêmes paramètres que les spectres précédents. Il est représenté sur la figure 3.19, et comparé au spectre de la poudre ZrP-8M-48h. La position des pics est celle attendue pour le α -ZrP, comme nous pouvons le voir d'après le tableau 3.20. La taille moyenne des cristallites de ZrP à l'intérieur de la membrane vaut 430 ± 140 Å. Cette taille est tout à fait en accord avec les valeurs trouvées pour le ZrP cristallisé *ex situ* après 48h à reflux dans H_3PO_4 8M (~ 500 Å).

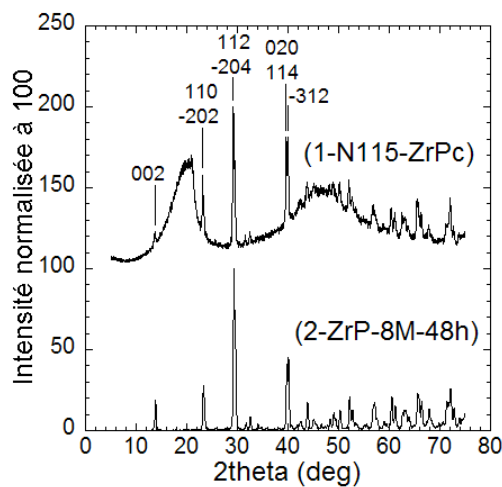
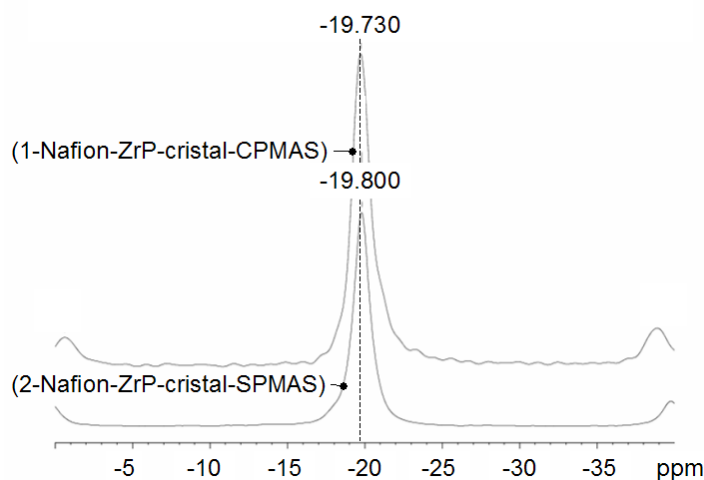


FIG. 3.19 – Spectres RX de la membrane hybride N115-ZrP cristal (1-N115-ZrPc) et de la poudre ZrP-8M-48h (2-ZrP-8M-48h)

pic n°	ZrP cristal dans N115	données d'après [65]				
		2θ (en deg)	h	k	l	I
1	13.706	13.616	0	0	2	54.3
2	23.140	22.994	1	1	0	33.4
3	23.377	23.227	-2	0	2	19.5
4	29.178	29.070	1	1	2	100
5	29.497	29.373	-2	0	4	53.1
6	31.570	31.436	2	1	0	3.6
7	32.437	32.334	-2	1	3	7.6
8	39.627	39.471	0	2	0	26.3
		39.529	1	1	4	26.3
9	39.981	39.813	-3	1	2	36.1
10	43.737	43.600	2	0	4	8.6
	43.737	43.712	-1	1	6	15.5
11	52.022	51.884	2	2	2	13.2
12	52.631	52.239	1	1	6	4.1
		52.488	-2	0	8	8.1

FIG. 3.20 – Positions des pics (en deg) pour ZrP cristallisé dans la membrane Nafion 115 et comparaison aux valeurs issues de la référence [65]

Nous avons également comparé le spectre RMN du ^{31}P d'une telle membrane avec celui obtenu pour l'échantillon α -ZrP de référence (ZrP-8M-48h).



Les spectres CPMAS et SPMAS de la membrane N115-ZrP-cristal sont représentés sur la figure 3.21. Ils sont tout à fait en accord avec les spectres de la poudre ZrP-8M-48h. L'unique pic présent est à la même position que le pic obtenu pour le ZrP cristallisé *ex situ*, à -19.75 ppm. Le P admet donc un unique environnement, qui caractérise le ZrP cristallisé sous forme α .

FIG. 3.21 – Spectres RMN de la membrane hybride N115-ZrP cristal (1-CPMAS) et (2-SPMAS)

Conclusion : ZrP cristallisé sous forme α dans la membrane N115

Les résultats obtenus par RX et RMN prouvent que nous avons cristallisé du ZrP au sein de la membrane Nafion. Les cristallites de α -ZrP sont de $430 \pm 140 \text{ \AA}$, ce qui est tout à fait exceptionnel connaissant la distance entre les rubans dans la structure du Nafion, de l'ordre de 50 \AA pour une membrane hydratée à température ambiante [91]. Le fait d'avoir chauffé la solution à reflux (112°C) durant 24h a entraîné un fort gonflement de la membrane. Les particules ZrP se sont alors probablement créées dans certains domaines élargis entre rubans. Cette hypothèse permet d'interpréter les tailles de cristallites observées.

3.2.7 Incorporation de ZrP dans une membrane reconstituée

Notre objectif est de créer une membrane hybride Nafion-ZrP à partir d'une membrane reconstituée, cela afin d'étudier l'hydratation d'une telle membrane par spectrométrie infrarouge. L'étude sur les membranes commerciales nous a été nécessaire pour appréhender le problème de la cristallisation du composé ZrP. Nous avons vu que cette cristallisation ne va pas de soi avec le protocole de Grot et Rajendran. Voyons si il en est de même pour une membrane reconstituée.

Membrane reconstituée et ZrP "gel"

Nous incorporons le composé ZrP dans une membrane reconstituée avec le protocole de Grot et Rajendran déjà défini pour une membrane Nafion commerciale. La prise en masse est sensiblement plus faible qu'avec une membrane commerciale. Sur une dizaine d'échantillons (masse $\sim 4 \text{ mg}$, épaisseur $\sim 4 \text{ }\mu\text{m}$), nous obtenons une moyenne de 12% de prise en masse, soit environ 50 mg de ZrP dans la membrane.

Les résultats de RX (figure 3.22) et de RMN (figure 3.23) sont totalement en accord avec ceux obtenus pour une membrane commerciale. Nous retrouvons sur le spectre RX les pics larges obtenus dans le cas de la membrane Nafion-ZrP commerciale, ainsi que l'absence du pic (002). Le composé ZrP est donc majoritairement amorphe mais possède une petite partie cristallisée, avec une taille de cristallites de l'ordre de 50 \AA .

D'après le spectre RMN, le composé ZrP est effectivement amorphe. Il n'apparaît aucun pic à -20 ppm que nous avons attribué aux atomes de P de connectivité Q^3 situé dans un domaine cristallin. Nous retrouvons en revanche les pics vers -15, -23 et -29 ppm respectivement associés au P de connectivité Q^2 , Q^3 et Q^4 dans un domaine amorphe.

Notons que, puisque les résultats sont équivalents à ceux déterminés pour une membrane commerciale, nous pourrions généraliser les résultats de l'étude de l'hydratation de la membrane reconstituée hybride par spectrométrie IR à l'hydratation des membranes hybrides commerciales.

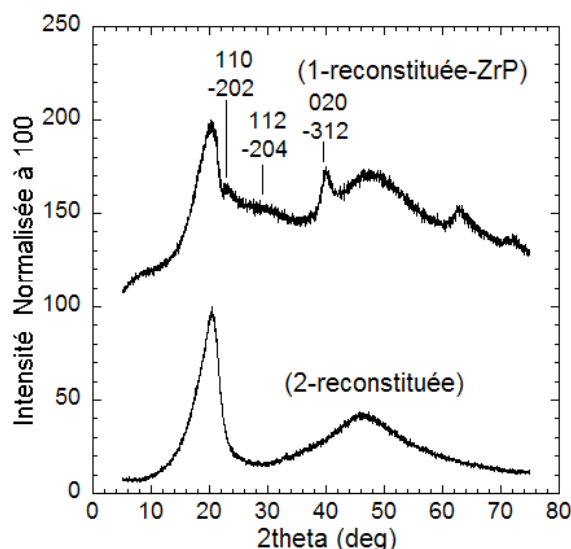


FIG. 3.22 – Spectre RX de la membrane reconstituée hybride (1) comparé au spectre de la membrane reconstituée (2)

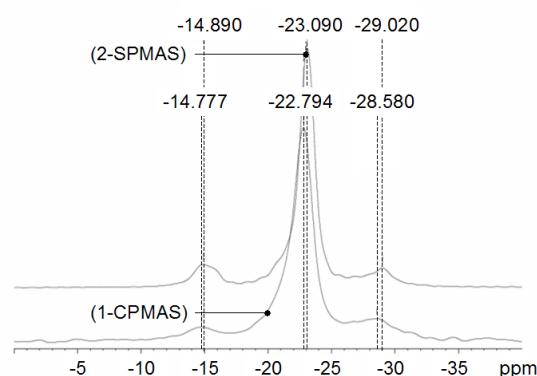


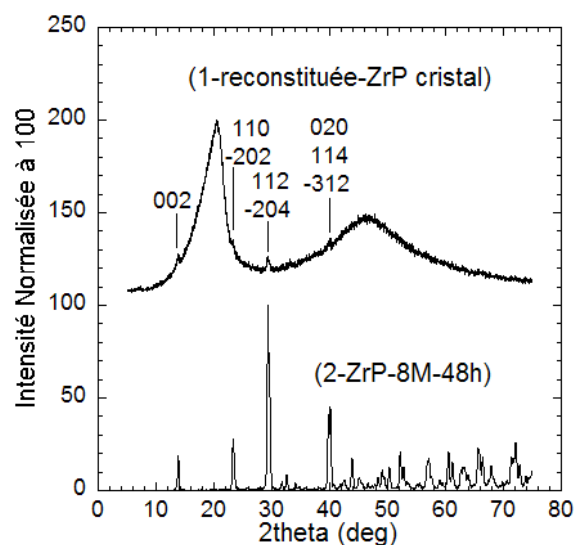
FIG. 3.23 – Spectres RMN de la membrane reconstituée hybride (1-CPMAS) et (2-SPMAS)

Membrane reconstituée et ZrP cristal

L'incorporation de ZrP cristal se réalise avec le même protocole que celui mis en place dans les membranes commerciales.

Le spectre RX obtenu (figure 3.24) indique la présence d'un composé cristallisé au sein de la membrane. Cependant seuls trois pics sont observables. Nous ne pouvons donc pas conclure sur la forme prise par le ZrP. Il est néanmoins clair que la quantité de ZrP cristallisée est nettement plus faible que pour une membrane commerciale. Une grande partie du ZrP présent dans la membrane hybride semble s'être dissout dans la solution d'acide phosphorique bouillant.

FIG. 3.24 – Spectre RX de la membrane reconstituée hybride cristal (1) comparé au spectre de la poudre ZrP-8M-48h (2)



Conclusion : incorporation du ZrP dans la membrane reconstituée

Nous avons réussi à incorporer environ 12% de ZrP dans la membrane reconstituée. Les résultats de RX et RMN sont en accord avec ceux obtenus pour une membrane Nafion commerciale. Nous obtenons un composé ZrP de la forme ZrP "gel" dans la membrane reconstituée. Le composé ZrP est mal cristallisé α , il possède aussi des phases amorphes avec des P de types différents. Nous avons également fait entièrement cristalliser le ZrP dans la membrane reconstituée mais avec des quantités extrêmement faibles en ZrP.

3.2.8 Propriétés de sorption des différentes membranes

Nous avons réalisé les courbes de sorption des membranes Nafion 112 et Nafion 115 sans ZrP, puis Nafion 112-ZrP et Nafion 115-ZrP et Nafion 115-ZrPc à 25°C pour un taux d'hydratation variant de 0% à 98%.

Nous avons également mené cette étude sur la membrane Nafion reconstituée puisque nous travaillons avec cette membrane en spectrométrie infrarouge pour éviter les phénomènes de saturation. Les résultats sont reportés sur les courbes 3.25 et 3.26.

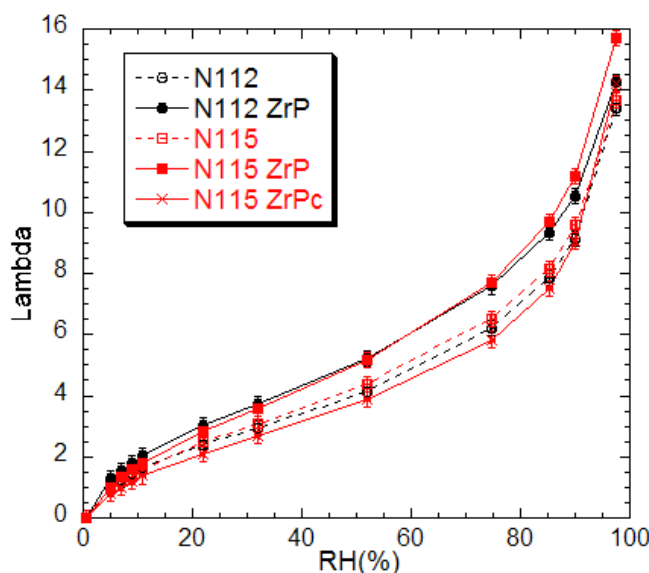


FIG. 3.25 – Courbes de sorption des membranes hybrides Nafion-ZrP : N112-ZrP et N115-ZrP (symboles pleins et traits pleins) comparées aux membranes commerciales : Nafion 112 et Nafion 115 (symboles vides et traits pointillés). La courbe de sorption de la membrane Nafion 115 traitée pour incorporer le composé ZrP entièrement cristallisé α est représentée par les symboles croix.

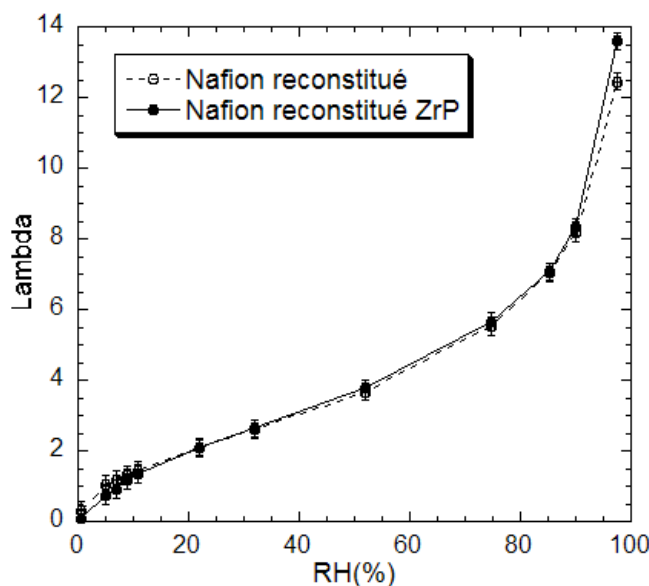


FIG. 3.26 – Courbes de sorption de la membrane hybride reconstituée (symboles pleins et trait plein) et de la membrane reconstituée sans ZrP (symboles vides et trait pointillé)

- Dans le cas des membranes commerciales, nous retrouvons le résultat de Yang *et al* [59] : La prise en eau est plus importante dans le cas de la membrane hybride Nafion-ZrP. En revanche, la membrane hybride N115-ZrP cristal présente la même courbe de sorption que la membrane commerciale de départ. Il semble donc inutile de chercher à cristalliser du mieux possible le composé ZrP.

- Aux barres d'erreur près, les courbes de sorption de la membrane reconstituée sans ZrP et de la membrane reconstituée hybride sont identiques tout le long de l'hydratation. Seul le dernier point, à 98% d'hydratation, est distinct dans les deux cas. Cependant nous avons réalisé d'autres mesures pour lesquelles le lambda le plus grand n'est pas toujours celui mesuré pour la membrane reconstituée hybride. Autour de 100% d'hydratation, la prise en eau varie fortement donc il suffit d'une petite erreur sur le RH pour avoir une forte variation du λ . Il est donc probable que ce point soit également très proche pour les membranes avec et sans ZrP.

Il ne semble donc pas exister de distinction entre la capacité de sorption d'une membrane reconstituée et reconstituée hybride. Nous avons vu que les membranes reconstituées sont excessivement légères, de l'ordre de 4 mg, et que la prise en masse de ZrP diminue de moitié par rapport aux membranes commerciales et vaut environ 0.5 mg. Ainsi la masse d'eau supplémentaire lors de l'hydratation d'une membrane reconstituée hybride est évaluée à environ 5 μ g sur une prise en eau totale de 600 μ g, ce qui est probablement trop faible pour être détecté par la balance de sorption.

Ce constat nous empêche de conclure sur l'augmentation de la capacité de sorption grâce à l'incorporation de ZrP dans le cas d'une membrane hybride.

3.2.9 Conclusion : Structure et capacité de sorption des membranes reconstituées hybrides Nafion-ZrP

Nous avons caractérisé le ZrP dans la membrane reconstituée Nafion-ZrP grâce à deux techniques complémentaires : la diffraction de rayons X et la RMN du solide. Ces résultats nous permettent de décrire la structure du ZrP à l'échelle moléculaire. Ce modèle nous sera particulièrement utile en spectrométrie infrarouge afin de savoir avec quels groupes constitutifs du ZrP peut interagir l'eau d'hydratation.

Le composé ZrP incorporé dans une membrane reconstituée par le protocole de Grot et Rajendran [64] n'est pas entièrement cristallisé α . Le pic (002), caractéristique de l'inter couche du α -ZrP, est absent du diffractogramme, ce qui indique un composé mal cristallisé. Les cristallites sont de l'ordre de 50 Å. De larges domaines du composé ZrP sont en phase amorphe avec des atomes de phosphore dont l'environnement majoritaire est $\text{HO-P}(-\text{OZr})_3$ et qui possède aussi des environnements $(\text{HO})_2\text{-P}(-\text{OZr})_2$ et $\text{P}(-\text{OZr})_4$.

Nous n'avons pas déterminé d'amélioration pour la capacité de sorption macroscopique de la membrane reconstituée hybride par rapport à la membrane sans ZrP.

La présence de ZrP dans la membrane reconstituée hybride est avérée. Nous allons pouvoir étudier par spectrométrie infrarouge l'effet de la présence de ce composé lors de l'hydratation.

3.3 Étude par spectrométrie IR des interactions moléculaires eau-polymère dans la membrane hybride Nafion-ZrP

Nous avons caractérisé la présence de ZrP au sein d'une membrane reconstituée hybride. Nous voulons maintenant comparer les mécanismes d'hydratation qui ont lieu au sein de cette membrane par rapport aux mécanismes déterminés dans le cas de l'hydratation de la membrane Nafion.

Nous utilisons le même protocole d'analyse que dans le cas précédent :

- Nous commençons par attribuer les bandes d'absorption du spectre. Les attributions de bandes pour le Nafion sont très bien déterminées. Il faut néanmoins déterminer les bandes dues à l'hydratation du phosphate de zirconium. La membrane utilisée est une membrane contenant le composé ZrP majoritairement amorphe, avec de petits domaines cristallisés α . Nous avons effectué une recherche de littérature sur les bandes associées à ces deux formes et avons réalisé les spectres de ces deux composés.
- La deuxième étape porte sur la détermination des spectres inter seuils. Nous définissons les seuils d'hydratation à partir desquels apparaissent ou disparaissent certaines bandes d'absorption.
- La troisième étape est la mise en forme des spectres de base et la description des mécanismes d'hydratation.

Seuls Lee *et al* [92] ont réalisé un spectre infrarouge d'une membrane hybride Nafion 112-ZrP. Cependant ils n'ont fait aucune étude en hydratation. Nous avons donc très peu d'informations sur l'influence du ZrP sur le spectre infrarouge.

Nous ne savons pas comment l'eau va se comporter vis à vis du composé ZrP. Elle peut avoir plus ou moins d'affinités avec le composé et il peut se produire des compétitions avec les groupes sulfonates du Nafion. Nous nous interrogeons également sur les interactions moléculaires entre le Nafion et le ZrP. L'étude infrarouge que nous avons menée a pour objectif de répondre à ces questions.

3.3.1 Attribution des bandes d'absorption

Bandes d'absorption du Nafion

Nous avons précédemment déterminé toutes les bandes d'absorption associées au Nafion, ainsi que le décalage de certaines bandes avec l'hydratation. Les résultats sont notés dans le tableau 2.45, page 76.

Bandes d'absorption du ZrP

Nous avons réalisé les spectres IR des échantillons ZrP-gel et ZrP-8M-48h caractérisés précédemment. Le ZrP-gel est majoritairement amorphe tandis que le ZrP-8M-48h est cristallisé en phase α .

Les échantillons sont préparés en mélangeant 50 mg de poudre de KBr et 2mg de poudre de ZrP. Le mélange est séché une nuit à 50°C sous vide puis pressé 1h à 3 bars afin d'en faire une pastille que nous passons au spectromètre infrarouge. Le KBr est transparent au rayonnement IR sur ce domaine de nombre d'ondes. Les spectres infrarouges sont représentés sur la figure 3.27.

Plusieurs auteurs ont mesuré le spectre infrarouge du ZrP en phase α [108, 109, 110], un seul l'a étudié en phase amorphe [105]. La plupart des bandes sont ainsi déjà attribuées dans la littérature.

- Sur le spectre (a)- α -ZrP nous observons une bande large autour de 1090 cm^{-1} , qui est fortement saturée. Dans la littérature, les auteurs ont repéré des bandes à 1090, 1120 et 1260 cm^{-1} et les ont attribuées respectivement à la vibration d'élongation symétrique P-O du groupe PO_4^- , la vibration d'élongation antisymétrique (dégénérée) P-O du groupe PO_4^- et la vibration de déformation P-O-H. Cette vibration de déformation est située à 1395 cm^{-1} d'après Slade *et al* et Rajeh *et al* [109, 110].

Les bandes situées vers 535, 600 et 655 cm^{-1} ne sont pas clairement attribuées. Rajeh *et al* ont associé une bande à 510 cm^{-1} à la vibration de déformation O-P-O. Pan *et al* [105] ont attribué la bande à 600 cm^{-1} à la vibration d'élongation Zr-O.

Les bandes à 2110 et 2300 cm^{-1} n'ont pas été discutées dans la littérature. Elles pourraient être dues à la présence de l'ion H_3O^+ . Le ZrP est en effet hygroscopique. Nous observons d'ailleurs sur les spectres IR (a) et (b) la bande large d'élongation de l'eau autour de 3150 cm^{-1} . L'eau vient réagir avec les groupes hydrophiles PO_4H pour donner PO_4^- et H_3O^+ . Les vibrations d'élongation des ions H_3O^+ sont situées vers 2200 cm^{-1} , ce qui est en accord avec les valeurs 2110 et 2300 cm^{-1} .

Les dernières bandes sont toutes attribuées à H_2O . La bande de déformation est située à 1620 cm^{-1} . Nous observons une bande large d'élongation O-H autour de 3155 cm^{-1} . Enfin deux bandes fines et intenses situées à 3510 et 3595 cm^{-1} sont caractéristiques de l'eau située dans l'inter couche du composé α -ZrP, respectivement associées aux vibrations d'élongation O-H symétrique et antisymétrique [108, 109].

• Le spectre du ZrP "gel" (b) présente sensiblement les mêmes bandes d'absorption. La bande à 1070 cm^{-1} est plus fine. Nous retrouvons les bandes de l'eau à 1630, 3155, 3510 et 3595 cm^{-1} . Cependant ces deux dernières bandes sont nettement moins marquées que pour le α -ZrP. Ce résultat est en accord avec les résultats de rayons X et de RMN précédemment établis : L'échantillon ZrP-gel est majoritairement amorphe, il ne se crée pas de couches de Zr régulièrement espacées contrairement au cas du α -ZrP.

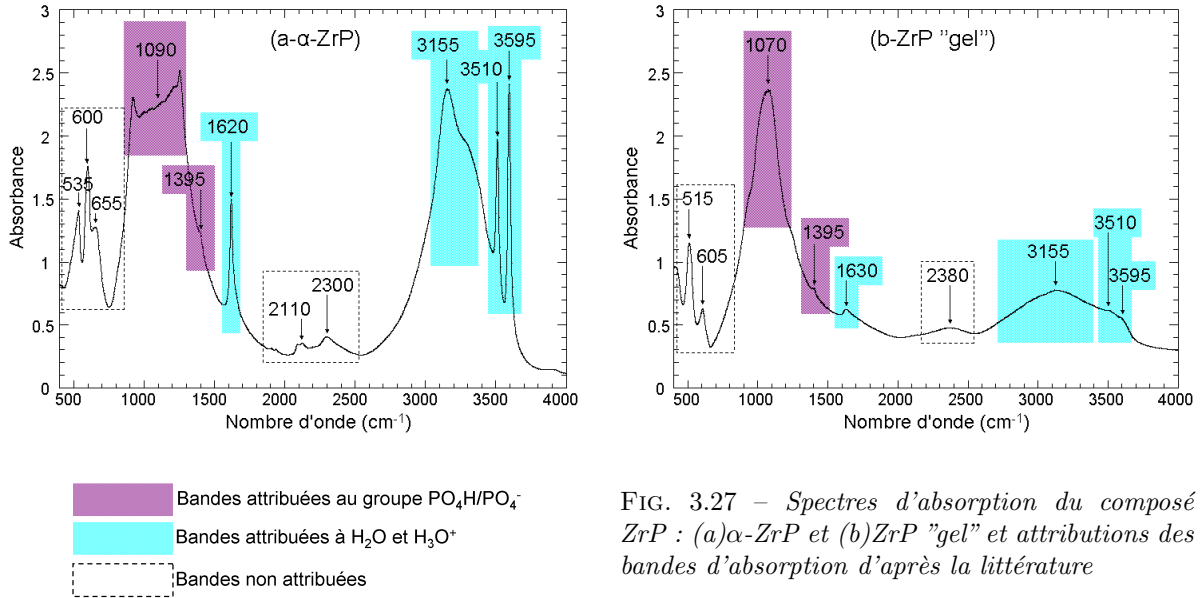


FIG. 3.27 – Spectres d'absorption du composé ZrP : (a) α -ZrP et (b) ZrP "gel" et attributions des bandes d'absorption d'après la littérature

Les attributions de bandes sont résumées dans le tableau 3.28.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Vibration associée	Référence
535	Déformation O-P-O	[110]
600	Élongation Zr-O	[105, 111]
1070-1090	Élongation symétrique P-O de PO_4^-	[108, 109, 105]
1120	Élongation antisymétrique P-O de PO_4^-	[108, 110]
1260	Déformation P-O-H	[108, 109]
1400	Déformation P-O-H	[109, 110]
1620-1630	Déformation H_2O	[108, 109, 105]
3510	Élongation symétrique O-H de H_2O inter couche	[108, 109]
3595	Élongation antisymétrique O-H de H_2O inter couche	[108, 109]
2500-3500	Élongation O-H... de H_2O en surface	[109, 105]

FIG. 3.28 – Bandes d'absorption IR associées au α -ZrP [108, 109, 110] et au ZrP amorphe [105]

3.3.2 Spectre du Nafion-ZrP séché

Nous avons mesuré les spectres de la membrane reconstituée hybride Nafion-ZrP pour un taux d'hydratation de 0% à 95%. Nous allons dans un premier temps comparé les spectres de référence des deux membranes reconstituées Nafion et Nafion-ZrP séchées dans les mêmes conditions : 48h sous air sec à température ambiante.

Épaisseur de l'échantillon Nafion-ZrP séché

L'épaisseur de l'échantillon est proportionnelle à l'aire de la bande d'absorption intense associée à la vibration d'élongation antisymétrique C-F du groupe CF_2 , située à 1220 cm^{-1} . Pour déterminer l'épaisseur de la membrane Nafion-ZrP, il suffit de calculer le coefficient k_{zrp} qui annule cette bande.

$$\text{spectre référence de Nafion-ZrP "séché"} - k_{zrp} \cdot \text{spectre référence de Nafion "séché"} = 0 \text{ à } 1220 \text{ cm}^{-1}$$

Nous trouvons $k_{zrp} = 0.46 \pm 0.01$. L'épaisseur de la membrane hybride Nafion-ZrP vaut alors :

$$e_{\text{Naf-ZrP séché}} = 0.46 \cdot e_{\text{Nafion séché}} = 2.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$$

Description du spectre de Nafion-ZrP séché, comparaison au Nafion

Nous cherchons à attribuer les bandes d'absorption du spectre de référence de la membrane reconstituée hybride. La figure 3.29 représente le spectre de référence de la membrane hybride (en rouge) ainsi que le spectre de référence de la membrane Nafion sans ZrP (en noir). Le spectre de la membrane hybride est multiplié par le coefficient k_{zrp} de telle manière que les épaisseurs des deux membranes soient artificiellement égales. Nous pouvons ainsi comparer les deux spectres.

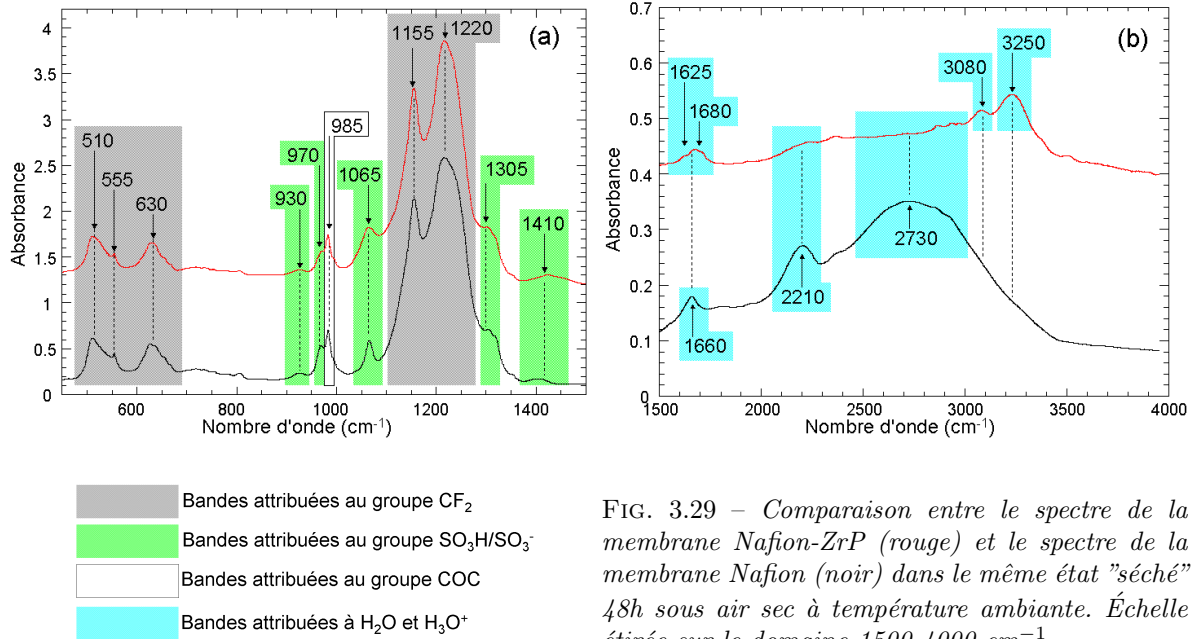


FIG. 3.29 – Comparaison entre le spectre de la membrane Nafion-ZrP (rouge) et le spectre de la membrane Nafion (noir) dans le même état "séché" 48h sous air sec à température ambiante. Échelle étirée sur le domaine $1500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$

- Le spectre de référence de la membrane hybride est identique à celui de la membrane sans ZrP jusqu'à 1500 cm^{-1} :

- Les bandes attribuées au groupe CF_2 sont les bandes intenses à 1155 et 1215 cm^{-1} (vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique C-F), et les bandes moins intenses à 511 , 555 et $627\text{--}636\text{ cm}^{-1}$ (vibrations de déformation, wagging et twisting CF_2).
- Les bandes associées à la chaîne pendante sont présentes à 927 et 1425 cm^{-1} (vibrations d'élongation S-O et de déformation S-O-H du groupe SO_3H), à 1066 , 970 et 1295 cm^{-1} (vibrations d'élongation S-O⁻ et d'élongation symétrique et antisymétrique S=O du groupe SO_3^-), et à 982 cm^{-1} (vibration d'élongation symétrique C-O du groupe COC).

- Les bandes de l'eau et de l'ion hydronium apparaissent de manière différente sur le spectre de référence du Nafion-ZrP et sur le spectre de référence du Nafion. La bande de déformation H-O-H est composée d'une bande à 1680 cm^{-1} et d'une bande à 1625 cm^{-1} . Ces deux bandes sont associées respectivement aux groupes H_3O^+ et H_2O (sans interaction avec H^+). Une bande large s'étend de 2050 à 3450 cm^{-1} . Cette bande est probablement composée des bandes d'élongation O-H de H_3O^+ (2200 et 2730 cm^{-1}) et de bandes d'élongation O-H de différents types d'eau, visibles à 3080 et 3230 cm^{-1} . D'après les résultats obtenus sur le Nafion, la vibration 3230 cm^{-1} est attribuée à l'élongation O-H \cdots O, mais nous n'avons aucune attribution pour la bande à 3080 cm^{-1} .

Cette bande se situe dans le domaine d'élongation O-H. Comme cette bande n'était pas visible sur le spectre du Nafion seul, nous l'attribuons alors à la vibration d'une molécule H_2O en interaction avec le composé ZrP. Cette hypothèse est cohérente avec le spectre du ZrP "gel" (spectre (b) sur la figure 3.27), sur lequel apparaît une bande vers 3155 cm^{-1} , associée d'après [109] à une molécule d'eau en surface du composé ZrP.

- Deux bandes fines et plus faibles sont visibles vers 3505 et 3595 cm^{-1} , attribuées aux élongations symétrique et antisymétrique O-H des molécules d'eau situées dans l'inter couche du cristal α -ZrP (tableau 3.28). Ces deux bandes caractérisent la présence du composé ZrP dans la membrane. Les autres bandes attribuées au ZrP sont beaucoup plus difficiles à distinguer car elles sont cachées par les bandes plus intenses dues au polymère Nafion.

Conclusion

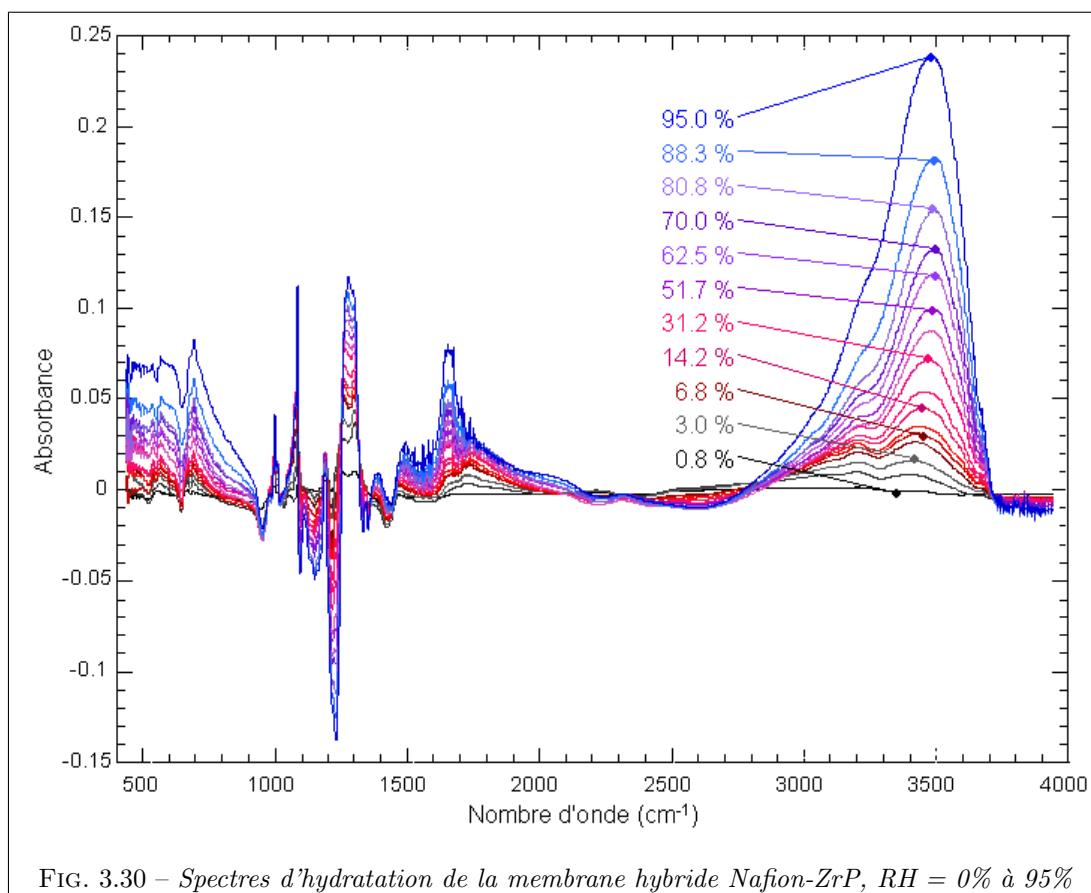
La comparaison des spectres de référence montre que la structure chimique du Nafion a bien été conservée au cours du protocole d'incorporation du ZrP : Toutes les bandes caractéristiques du Nafion sont bien mises en évidence dans le spectre de la membrane hybride Nafion-ZrP.

En revanche, l'eau et les ions H_3O^+ sont dans un état différent. Les bandes associées à H_3O^+ sont moins bien définies. Il apparaît une bande intense associée à H_2O de type O-H \cdots O et une autre bande que nous avons attribuée à une eau à la surface du composé ZrP. Enfin une petite partie des molécules d'eau est située dans l'inter couche du ZrP cristallisée α .

Nous allons observer l'évolution du spectre de la membrane hybride avec l'hydratation.

3.3.3 Spectres d'hydratation de la membrane Nafion-ZrP

Nous avons mesuré une quarantaine de spectres infrarouges de la membrane Nafion-ZrP soumise à une hydratation variant de 0% à 95%. Nous avons mis en forme les spectres bruts en spectres d'hydratation en retranchant le spectre de la vapeur d'eau puis le spectre de référence du Nafion-ZrP "séché". Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 3.30.



3.3.4 Évolution des spectres, description des spectres inter seuils

Comme pour le Nafion, l'analyse de l'évolution des spectres est réalisé en prenant les différences de spectres entre deux taux d'hydratation successifs : $S[RH'-RH] = S'(RH') - S(RH)$. Nous déterminons 5 seuils d'hydratation à 0%, 1.6%, 9.0%, 40.2% et 75.6%, et 5 spectres inter seuils : $SZ_1 = S[1.0\%-0.1\%]$, $SZ_2 = S[3.0\%-1.6\%]$, $SZ_3 = S[12.1\%-9.3\%]$, $SZ_4 = S[43.9\%-40.2\%]$ et $SZ_5 = S[80.8\%-75.6\%]$, représentés sur la figure 3.31.

Spectres inter seuils SZ_1

Le spectre SZ_1 caractérise l'ionisation des groupes SO_3H . Nous retrouvons les bandes négatives à 492, 614, 920, et 1400 cm^{-1} , associées à la disparition des groupes SO_3H et les bandes positives à 510, 636, 969, 1060, 1280 cm^{-1} , liées à la formation des groupes ioniques SO_3^- et à 1710, 2200 et vers 2700 cm^{-1} , liées à la formation des ions H_3O^+ .

La vibration O-H de H_3O^+ vers 2700 cm^{-1} est une composante d'une bande très large : 2400-3700 cm^{-1} . Les autres composantes sont situées à 3640, 3400, 3200 et 3080 cm^{-1} . Elles sont attribuées à la vibration d'élongation O-H de H_2O pour plusieurs types d'eau, respectivement O-H libre, O-H...F, O-H...O et H_2O en interaction à la surface du composé ZrP. Ces bandes de l'eau n'étaient pas visibles dans le cas du Nafion. Ainsi l'eau absorbée en début d'hydratation semble ne pas seulement ioniser les groupes SO_3H mais elle interagit aussi avec le squelette CF_2 et probablement avec le composé ZrP.

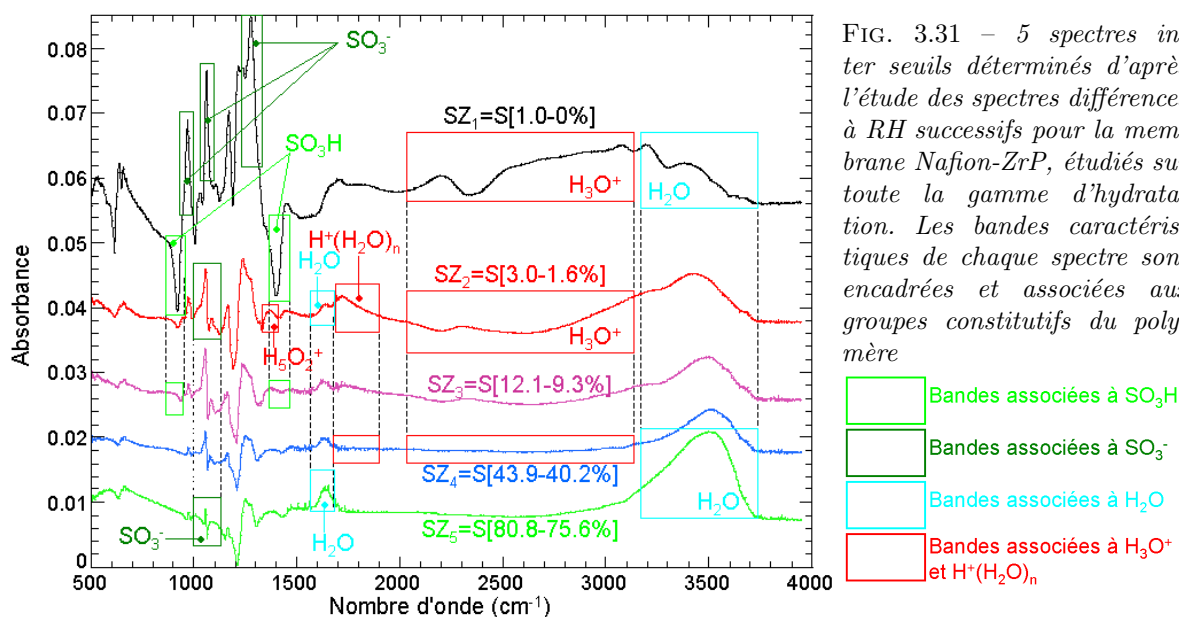


FIG. 3.31 – 5 spectres inter seuils déterminés d'après l'étude des spectres différences à RH successifs pour la membrane Nafion-ZrP, étudiés sur toute la gamme d'hydratation. Les bandes caractéristiques de chaque spectre sont encadrées et associées aux groupes constitutifs du polymère

- Bandes associées à SO_3H
- Bandes associées à SO_3^-
- Bandes associées à H_2O
- Bandes associées à H_3O^+ et $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

Spectres inter seuils SZ_2

Le spectre SZ_2 se distingue du spectre précédent par les bandes négatives à 2200 et 2620 cm^{-1} qui signifient que les ions H_3O^+ se transforment en ions H_5O_2^+ , comme ce que nous avons observé dans le Nafion. Il apparaît distinctement une bande positive à 1370 cm^{-1} , que nous avons attribuée à l'ion Zundel, et une bande positive à 1715 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation H-O-H des molécules d'eau impliquées dans l'ion Zundel.

Nous observons également la bande dérivée caractéristique de l'évolution de la liaison H sur la liaison S-O^- : bande négative à 1072 cm^{-1} ($\text{S-O}^-\cdots\text{H}_3\text{O}^+$), positive à 1056 cm^{-1} ($\text{S-O}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$).

A basse hydratation, nous retrouvons donc les évolutions caractéristiques des bandes associées aux groupes SO_3^- et H_3O^+ , déjà observées lors de l'hydratation de la membrane Nafion. La présence de ZrP ne semble pratiquement pas avoir d'effet sur les premiers mécanismes.

Spectres inter seuils SZ_3

Le spectre SZ_3 est le premier spectre différence sur lequel les bandes associées à SO_3H s'annulent. Il caractérise la fin de l'ionisation des groupes SO_3H . Pour le Nafion, nous avons décelé un tel seuil vers $\text{RH} = 3\%$. Dans le cas de la membrane Nafion-ZrP, ce seuil se situe vers 9% . Ainsi l'ionisation totale de tous les groupes SO_3H est beaucoup plus tardive dans le cas du Nafion-ZrP.

Sur ce spectre inter seuils la bande de déformation H-O-H de l'eau possède deux composantes marquées à 1630 et 1730 cm^{-1} . Nous pouvons considérer que l'aire totale de ces bandes représente l'eau totale absorbée et que l'aire de chaque bande est liée respectivement à la proportion d'eau sans interaction avec H^+ et à la proportion d'eau liée à H^+ .

Nous constatons que la proportion de la bande à 1630 cm^{-1} augmente tandis que celle de la bande à 1730 cm^{-1} diminue. Dans le cas du Nafion, nous avons interprété cette évolution en l'attribuant à la transformation des ions H_5O_2^+ en ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Il se produit le même type de mécanisme dans la membrane hybride.

Sur le spectre inter seuils SZ_3 , nous observons deux bandes fines à 3515 et 3595 cm^{-1} , caractéristiques du composé $\alpha\text{-ZrP}$. Ces pics mettent en évidence les molécules d'eau qui vont se placer dans l'inter couche du $\alpha\text{-ZrP}$.

Notons d'ailleurs que ces bandes n'apparaissent pas en début d'hydratation. Elles sont détectées à partir du spectre différence $\text{S}[6.3\%-3.4\%]$, puis disparaissent à nouveau vers le spectre $\text{S}[22.8\%-20.2\%]$.

Cela signifie que les molécules d'eau vont aller dans le α -ZrP sur un domaine allant de 3% à 20% d'hydratation. Le plus probable est que ce phénomène existe aussi à basse hydratation mais qu'il ne soit pas détecté, les deux bandes étant cachées par les bandes d'élongation de l'eau. Puis il stoppe vers 20% ce qui peut signifier que le α -ZrP est saturé en eau. Ces observations mettent en évidence qu'il existe au moins un mécanisme d'hydratation du composé ZrP.

spectres inter seuils SZ₄ et SZ₅

Tout comme pour le Nafion, il va exister un seuil pour la fin de la réorganisation des liaisons H autour de H_3O^+ et pour la fin de la réorganisation des liaisons H autour de SO_3^- . Ces deux seuils étaient équivalents dans le Nafion. Ce n'est plus le cas pour le Nafion ZrP :

- Le spectre pour lequel s'annule la bande 2200 et 2700 cm^{-1} est le spectre différence S[43.9%-40.2%]. En revanche, nous distinguons toujours sur ce spectre la bande dérivée à 1060 cm^{-1} .
- Cette bande s'annule ensuite sur un spectre à plus haute hydratation, que nous évaluons à S[80.8%-75.6%]. La réorganisation autour de SO_3^- semble se terminer à un taux d'hydratation plus fort que dans le cas du Nafion, ce qui est cohérent avec le fait que les groupes sulfoniques continuent à être ionisés jusqu'à des hydratations élevées.

Conclusion

L'étude des spectres inter seuils nous conduit à retrouver les mêmes tendances que celles observées lors de l'hydratation du Nafion sans ZrP :

- A basse hydratation, nous déterminons l'ionisation des groupes SO_3H et la réorganisation des liaisons H autour de SO_3^- et H^+ .
- La fin de l'ionisation des groupes SO_3H est rapide.
- La fin de la réorganisation des liaisons H a lieu à haute hydratation.

En revanche, les seuils d'hydratation sont différents concernant les débuts et fins de ces mécanismes. Le tableau 3.32 résume les évolutions des 5 spectres inter seuils.

0.1%	Ionisation SO_3H	
1.6%	Hydratation SO_3^-	
	Transformation H_3O^+ en $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$	
9.0%	Fin ionisation SO_3H	
40.2%	Fin transformation H_3O^+ en $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$	
75.6%	Fin hydratation SO_3^-	

FIG. 3.32 – Valeurs seuils de l'ionisation des SO_3H et de l'hydratation des SO_3^- et H_3O^+ d'après l'étude des spectres inter seuils pour la membrane Nafion-ZrP

Nous comparons ces valeurs seuils au tableau 2.47 (page 79) qui représente les seuils déterminés pour le Nafion. Ainsi pour l'hydratation de la membrane Nafion-ZrP :

- L'ionisation des groupes SO_3H se termine à un taux d'hydratation plus élevé (9% avec ZrP contre 3% sans ZrP).
- La réorganisation des liaisons H autour des groupes SO_3^- se termine également plus tardivement (75% avec ZrP contre 65% sans ZrP).
- La réorganisation des groupes H_3O^+ en $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ se termine à un taux d'hydratation plus faible (40% avec ZrP contre 65% sans ZrP).

Nous avons aussi noté la présence de deux bandes fines à 3515 et 3595 cm^{-1} , positives, de 3% d'hydratation jusqu'à environ 20% d'hydratation. Nous savons que ces bandes représentent les molécules d'eau absorbées par le ZrP. Nous avons donc un nouveau mécanisme dans la membrane Nafion-ZrP.

Nous confirmons et approfondissons ces différents constats par l'étude des spectres de base.

3.3.5 Obtention des spectres de base

D'après l'étude des spectres inter seuils, les mécanismes d'hydratation sont sensiblement identiques dans le Nafion-ZrP et dans le Nafion. Ainsi, de par notre étude sur le Nafion, nous avons une idée précise de la forme des spectres de base à obtenir. L'absorption d'eau dans le ZrP est associée à certaines bandes caractéristiques. Nous cherchons à mettre en évidence ces bandes sur un spectre de base lié au composé ZrP.

Détermination des deux premiers spectres de base et apparition d'un nouveau spectre

Les deux premiers spectres de base vont correspondre à l'ionisation de SO_3H puis à la réorganisation du réseau de liaisons H autour des groupes ioniques. Afin de calculer les spectres de base, nous utilisons les mêmes critères que dans le cas du Nafion, à savoir l'annulation des bandes attribuées SO_3H pour le second spectre de base puis l'annulation de la composante attribuée à la liaison $\text{SO}^-\cdots\text{H}_3\text{O}^+$ sur le premier spectre de base. Nous obtenons ainsi les spectres HZ_1 et HZ_2 :

$$HZ_2 = \text{spectre [3.0-1.6\%]} - 0.11 \cdot \text{spectre [1.0-0\%]} \quad (3.2)$$

$$HZ_1 = \text{spectre [1.0-0\%]} - 1.19 \cdot HZ_2 \quad (3.3)$$

Nous retranchons ensuite les spectres HZ_1 et HZ_2 aux spectres différences du Nafion-ZrP. Nous obtenons un reste dès 3% d'hydratation. Ce reste ne ressemble à aucun spectre déterminé dans le cas de la membrane sans ZrP. Nous allons voir que les bandes caractéristiques de ce spectre sont à attribuer à une hydratation du ZrP. Pour simplifier, la comparaison entre les spectres de base du Nafion-ZrP et ceux du Nafion, nous nommons ce spectre HZ_{ZrP} .

$$HZ_{ZrP} = \text{spectre [9.3-0\%]} - 1.58 \cdot HZ_1 - 6.03 \cdot HZ_2 \quad (3.4)$$

Détermination des spectres de base à plus haute hydratation

Un spectre de base apparaît à $\text{RH} = 10\%$. Nous retranchons les contributions des spectres HZ_2 et HZ_{ZrP} et obtenons un spectre très ressemblant au troisième spectre de base H_3 obtenu pour le Nafion seul. Nous le nommons HZ_3 .

$$HZ_3 = \text{spectre [34.5-9.3\%]} - 0.80 \cdot HZ_2 - 0.07 \cdot HZ_{ZrP} \quad (3.5)$$

Enfin un dernier spectre de base apparaît vers $\text{RH} = 50\%$. Ce spectre ressemble, comme pour le Nafion, à un spectre d'eau "bulk". Il est simplement calculé par la différence entre deux spectres à une hydratation supérieure à $\text{RH} = 50\%$. A partir de ce taux d'hydratation, les contribution des spectres de base précédents semblent être minimales.

$$HZ_4 = \text{spectre [70.0-50.0\%]} \quad (3.6)$$

Nous n'avons pas déterminé de spectres de base à très haute hydratation. En effet nous n'avons pas obtenu de spectres à des hydratations supérieurs à $\text{RH} = 95\%$. Or, pour le Nafion, le cinquième spectre de base apparaît au delà de telles valeurs d'hydratation. Il est donc normal de n'avoir pas réussi à obtenir ce dernier spectre.

Comparaison avec les spectres de base du Nafion

Chaque spectre de base est comparé avec le spectre équivalent dans le cas du Nafion.

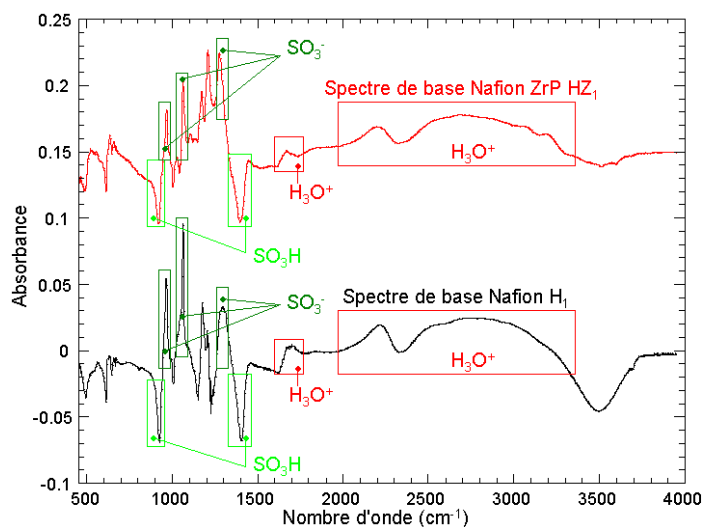


FIG. 3.33 – Comparaison entre le spectre de base du Nafion-ZrP HZ_1 et celui du Nafion H_1

Sur le premier spectre de base, nous retrouvons les bandes négatives, associées à la disparition du groupe SO_3H et les bandes positives, attribuées à l'apparition des groupes SO_3^- et H_3O^+ . Le spectre est donc clairement représentatif du mécanisme d'ionisation des groupes sulfoniques.

Nous constatons la présence d'une bande autour de 1680 cm^{-1} , composée de la bande de déformation de H_2O et de la bande de déformation de H_3O^+ . La bande négative autour de 3480 cm^{-1} est due à la disparition des liaisons OH du groupe SO_3H .

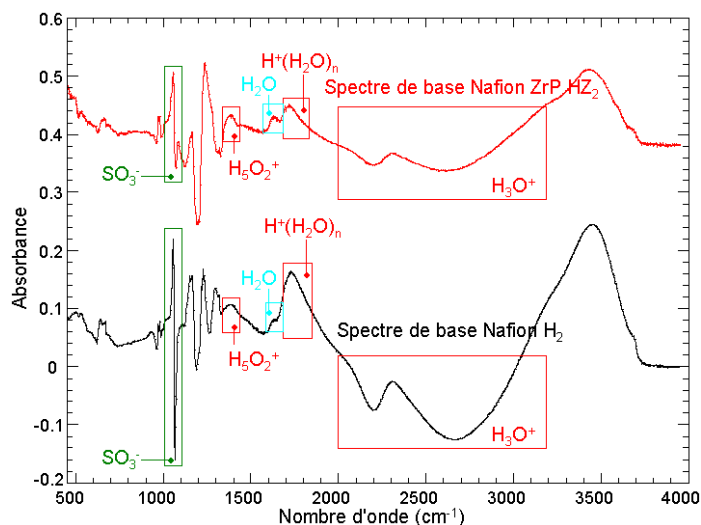


FIG. 3.34 – Comparaison entre le spectre de base du Nafion-ZrP HZ_2 et celui du Nafion H_2

Le second spectre de base est caractérisé par sa bande dérivée positive à 1055 cm^{-1} et négative à 1070 cm^{-1} , qui marque la transformation $SO_3H \cdots H_3O^+$ en $SO_3^- \cdots H_2O$. Les bandes négatives à 2200 et 2610 cm^{-1} et les bandes positives à 1380 et 1720 cm^{-1} expriment la transformation $H_3O^+ \cdots H_2O$ en $H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$.

En revanche, il est intéressant de noter que la bande de déformation H_2O à 1630 cm^{-1} est beaucoup plus importante dans le cas du Nafion-ZrP proportionnellement à la bande de déformation $H_2O \cdots H^+$ à 1720 cm^{-1} . Le mécanisme associé n'est donc pas tout à fait identique au mécanisme 2, une part plus importante de l'eau absorbée n'interagit pas avec les protons H^+ .

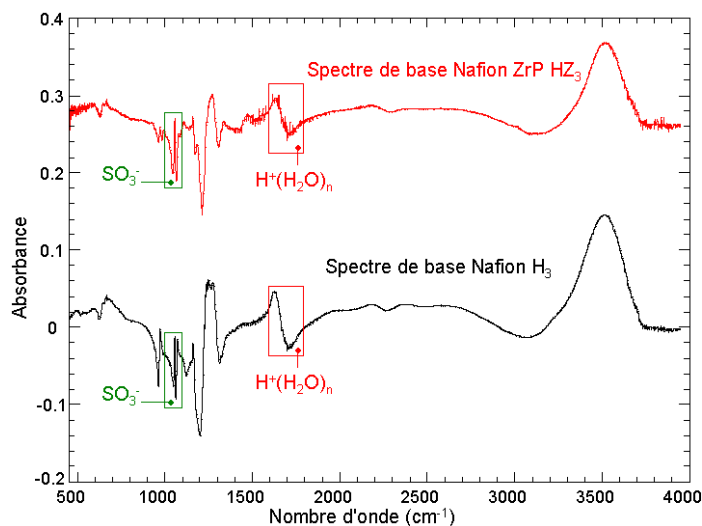


FIG. 3.35 – Comparaison entre le spectre de base du Nafion-ZrP HZ_3 et celui du Nafion H_3

Le spectre de base HZ_3 est très proche du spectre H_3 . Il est caractérisé par une bande dérivée positive à 1630 cm^{-1} et négative à 1710 cm^{-1} , qui marque la nouvelle réorganisation des liaisons H autour de la charge H^+ , probablement en un groupe $H_3O^+(H_2O)_n$. La bande autour de 1060 cm^{-1} est presque nulle, ce qui prouve que l'environnement des groupes sulfonates n'évolue pas lors de ce mécanisme.

Le mécanisme associé au spectre de base HZ_3 est donc identique au mécanisme 3 de l'hydratation du Nafion, décrit par un éloignement de l'ion H^+ par rapport au groupe sulfonate.

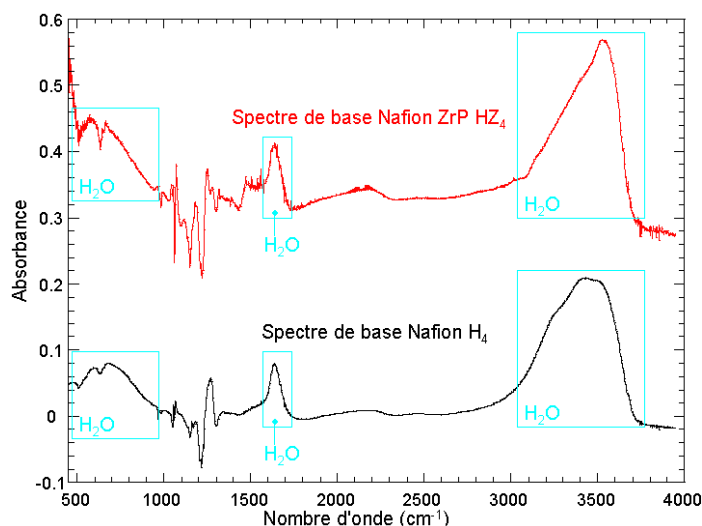
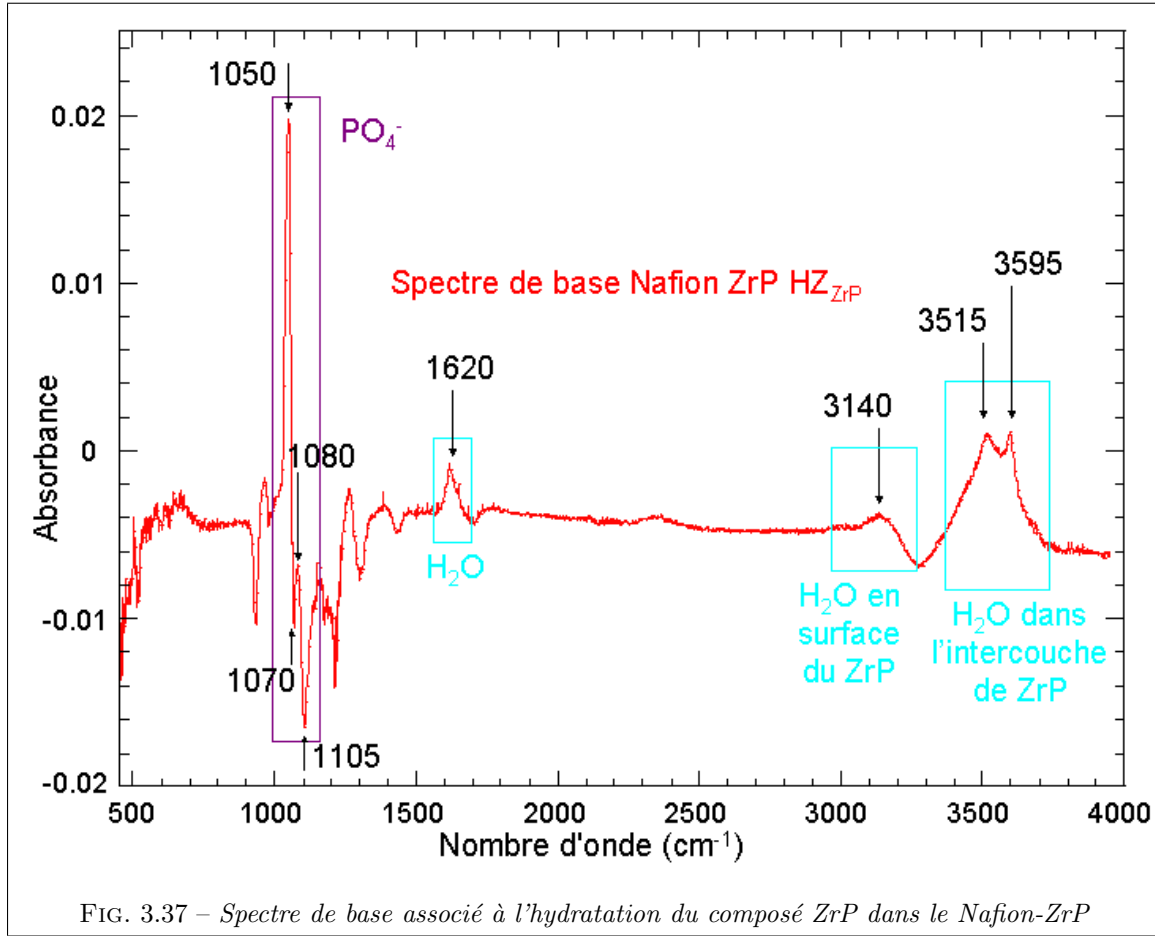


FIG. 3.36 – Comparaison entre le spectre de base du Nafion-ZrP HZ_4 et celui du Nafion H_4

Le spectre de base HZ_4 est également équivalent au spectre de base H_4 du Nafion. Nous obtenons un spectre représentatif de l'eau "bulk", sans interaction avec les groupes ioniques. Les bandes caractéristiques sont la bande de libration à $400-800\text{ cm}^{-1}$, la bande de déformation H-O-H vers 1640 cm^{-1} et la bande d'élongation O-H autour de 3450 cm^{-1} .



Un nouveau spectre de base, moins intense d'un facteur 3 avec les précédents, est apparu lors de l'analyse des spectres d'hydratation du Nafion-ZrP. Ce spectre est marqué par plusieurs bandes caractéristiques :

- Deux bandes dérivées, l'une positive à 1050 cm^{-1} et négative à 1070 cm^{-1} , l'autre positive à 1080 cm^{-1} et négative à 1105 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation symétrique et à la vibration d'élongation antisymétrique (dégénérée) P-O du groupe PO_4^- sur lequel se crée une liaison H : $\text{P-O}^- \rightarrow \text{P-O}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$.
- La bande à 1620 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation H-O-H de H_2O . Nous pouvons distinguer l'eau située dans l'inter couche du composé $\alpha\text{-ZrP}$, associée aux deux bandes fines à 3515 et 3595 cm^{-1} (attribuées respectivement aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique O-H), et l'eau située à la surface du composé ZrP (en phase α ou amorphe), associée à la bande large à 3140 cm^{-1} (attribuée aux vibrations d'élongation O-H).

Il est donc clair que ce spectre marque l'hydratation du composé ZrP seul. Nous avons réussi à dégager un spectre du ZrP indépendant de l'hydratation du Nafion.

Décomposition des spectres d'hydratation du Nafion-ZrP

Tous les spectres d'hydratation ont été décomposés sur les 5 spectres de base du Nafion-ZrP. Soient $SZ(RH)$ les spectres d'hydratation de la membrane reconstituée hybride et $az_i(RH)$ les coefficients de décomposition sur l'ensemble des spectres de base tels que :

$$SZ(RH) = \sum_{i=1}^4 az_i(RH) \cdot HZ_i + az_{ZrP}(RH) \cdot HZ_{ZrP}$$

Nous traçons les az_i en fonction de RH et les comparons à l'évolution des coefficients a_i obtenus pour l'hydratation du Nafion.

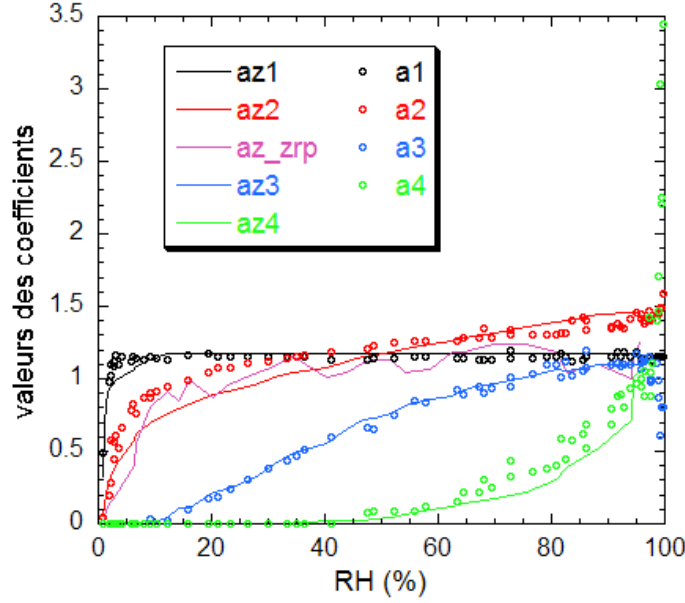


FIG. 3.38 – Coefficients de décomposition pour le Nafion-ZrP en fonction du taux d'hydratation $az_i(RH)$ (traits pleins) et comparaison aux coefficients de décomposition du Nafion $a_i(RH)$ (symboles ronds)

- Nous observons une différence déjà notée lors de l'étude des spectres inter seuils : Le coefficient $az_1(RH)$, représentatif de l'ionisation des groupes SO_3H , sature vers 9% contre une saturation à 3% pour $a_1(RH)$.
- Le coefficient $az_2(RH)$ suit une courbe dont la forme est similaire à celle du coefficient $a_2(RH)$ mais dont la saturation semble se situer plutôt aux alentours de 80% contre 60% pour $a_2(RH)$.
- Les coefficients $az_3(RH)$ et $a_3(RH)$ ont un comportement identique. La saturation de ces coefficients se situent vers 80%.
- Les courbes représentatives de $az_4(RH)$ et $a_4(RH)$ débutent toutes les deux vers 40% d'hydratation et divergent à haute hydratation.
- Le coefficient $az_{ZrP}(RH)$ débute à 0% d'hydratation et atteint sa valeur seuil vers $RH = 25\%$.

La figure 3.39 représente la décomposition du spectre d'hydratation $SZ(88.3\%)$ sur les 5 spectres de base. Les critères utilisés pour soustraire les spectres HZ_i sont identiques à ceux du Nafion. Cependant le spectre HZ_2 ne suffit pas pour annuler la bande dérivée à 1060 cm^{-1} . Une partie de cette bande est due à l'hydratation des groupes PO_4^- du ZrP et il est donc nécessaire d'utiliser le spectre HZ_{ZrP} pour annuler totalement cette bande.

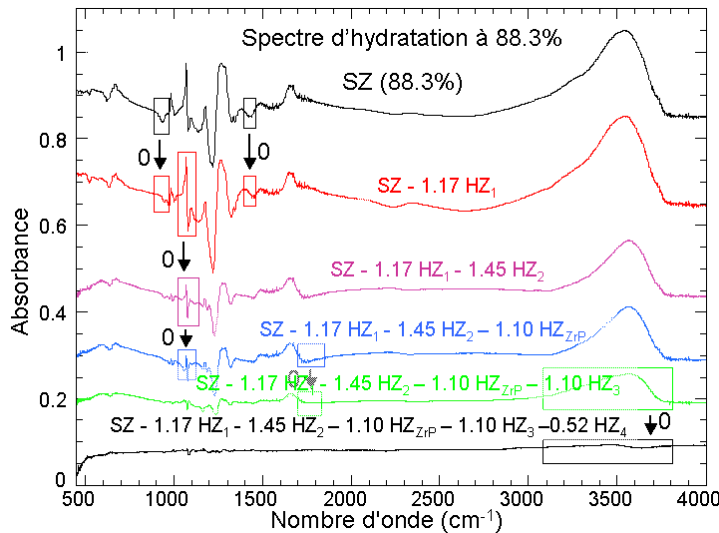


FIG. 3.39 – Exemple de décomposition d'un spectre d'hydratation $SZ(88.3\%)$. Les critères d'annulation de bandes utilisés pour retrancher les spectres de base au spectre SZ sont encadrés à chaque étape de la décomposition.

Conclusion : Évolution des mécanismes d'hydratation du Nafion-ZrP

Nous pouvons déduire le début et la fin de chaque mécanisme d'hydratation à partir du graphique 3.38. Le tableau 3.40 résume ces observations.

	0%	→	100%
HZ ₁	0%	Ionisation des groupes SO ₃ H	9%
HZ ₂	0%	Hydratation des groupes SO ₃ ⁻ et H ₃ O ⁺	80%
HZ _{ZrP}	0%	Hydratation du composé ZrP	25%
HZ ₃		12%	Réorganisation des groupes ioniques H ⁺ (H ₂ O) _n 80%
HZ ₄		40%	Eau de type "bulk" 100%

FIG. 3.40 – Début et fin de chaque mécanisme en fonction du taux d'hydratation d'après l'étude des spectres de base HZ₁ à HZ₄ et HZ_{ZrP}

- L'ionisation des groupes sulfoniques se termine à un taux d'hydratation de 9%.
- L'hydratation des groupes SO₃⁻ et H₃O⁺, qui correspond à une réaction : $SO^- \cdots H_3O^+ + H_2O \rightarrow SO^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$ a lieu jusqu'à 80% d'hydratation. Elle se termine ainsi à un taux d'hydratation plus élevé que dans le cas du Nafion.
Le fait de ne pas observer les bandes à 2200 et 2700 cm⁻¹ sur le spectre inter seuils [43.9%-40.2%], caractéristiques de la transformation $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$, n'est donc pas dû à la fin de cette réaction mais au mécanisme 3. A partir de 40% d'hydratation, ce mécanisme transforme les groupes ioniques $H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$ créés par le mécanisme 2 en groupes ioniques $H_2O \cdots H_3O^+ \cdots H_2O$.
- Le mécanisme 3, résumé par la réaction : $H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O + H_2O \rightarrow H_2O \cdots H_3O^+ \cdots H_2O$, débute vers 12% d'hydratation et se termine à 80%, tout comme dans la membrane sans ZrP. Le composé ZrP n'influe donc pas du tout sur ce mécanisme.
- Le mécanisme 4 a aussi le même comportement dans la membrane Nafion et Nafion-ZrP. A partir de 40% d'hydratation une partie de l'eau absorbée dans la membrane est de type eau "bulk".
- Le nouveau mécanisme, qui décrit l'hydratation du composé ZrP, se déroule sur un domaine d'hydratation qui s'étend de RH = 0% à 25%.

3.3.6 Analyse quantitative des spectres infrarouges de la membrane Nafion-ZrP

Nous avons comparé le comportement (début et fin) des mécanismes d'hydratation. Il faut maintenant voir si le nombre de molécules d'eau mises en jeu dans chaque mécanisme est équivalent à celui du Nafion et comparer également les proportions de groupes SO_3 ionisés, calculées à partir du spectre HZ_1 et les proportions de liaisons H autour de SO^- , calculées à partir du spectre HZ_2 .

Comparaison de la prise en eau déterminée par infrarouge et par la balance de sorption

Nous savons (équation 2.7, page 54) que :

$$\lambda(\text{HZ}_i) = \frac{M_{eq} \cdot \rho_{eau} \cdot e_{\text{H}_2\text{O}}(\text{HZ}_i)}{18 \cdot \rho_{polymere} \cdot e}$$

Avec : $M_{eq} = 1100 \text{ g.eq}^{-1}$ (masse équivalente de la membrane Nafion), $\rho_{eau} = 1.0 \text{ kg.m}^{-3}$, $\rho_{polymere} = 2.05 \text{ kg.m}^{-3}$ (masse volumique du Nafion sec [30]), $e = 2.8 \pm 0.2 \text{ }\mu\text{m}$ (épaisseur de la membrane hybride Nafion ZrP), $e_{\text{H}_2\text{O}}(\text{HZ}_i)$: épaisseur d'eau équivalente pour chaque spectre de base. Comme pour le Nafion, λ est calculé à 10% prêt.

Le tableau 3.41 donne la valeur de $\lambda(\text{HZ}_i)$ obtenue pour chaque mécanisme HZ_i ($i = 1$ à 4) et pour le mécanisme HZ_{ZrP} .

	HZ_1	HZ_2	HZ_3	HZ_4	HZ_{ZrP}
λ	0.45 ± 0.05	0.20 ± 0.02	2.60 ± 0.25	4.0 ± 0.5	0.45 ± 0.05

FIG. 3.41 – λ mis en jeu pour chaque mécanisme d'hydratation HZ_i

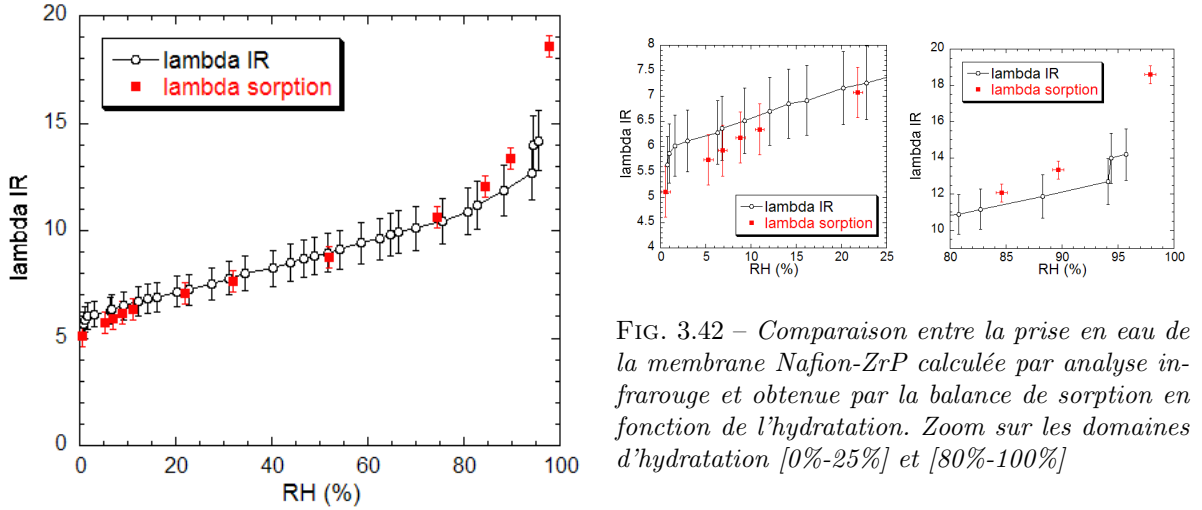


FIG. 3.42 – Comparaison entre la prise en eau de la membrane Nafion-ZrP calculée par analyse infrarouge et obtenue par la balance de sorption en fonction de l'hydratation. Zoom sur les domaines d'hydratation [0%-25%] et [80%-100%]

- Le nombre de molécules d'eau mises en jeu dans chaque mécanisme est identique pour la membrane sans ZrP et la membrane hybride (tableau 3.41). Seul le mécanisme 4 met en jeu environ 4.0 molécules d'eau par groupes sulfonates, contre 3.3 dans le cas de la membrane sans ZrP. Ce mécanisme représente l'absorption de molécules d'eau "bulk" qui est donc légèrement plus importante dans le cas de la membrane Nafion-ZrP.

Le nombre de molécules d'eau mises en jeu dans le mécanisme lié au composé ZrP est faible : λ_{ZrP} varie de 0.1 à 0.5. Le composé est probablement déjà hydraté. Une partie des molécules d'eau déjà présentes dans la membrane "séchée" interagissent avec les groupes PO_4^- du ZrP.

• Comme pour l'hydratation de la membrane Nafion, nous comparons la prise en eau déterminée par IR et par la balance de sorption (graphique 3.42). Nous n'avons pas mesuré le spectre à 60°C. Nous prenons donc comme référence la masse à 7% d'hydratation et 25°C pour la balance de sorption, et calculons, sur le spectre IR correspondant λ_{refZrP} (balance de sorption) = 6.2 ± 0.6 .

Le calcul de la quantité d'eau compris dans le spectre "séché" nous donne la référence en λ pour le calcul par spectrométrie IR : λ_{refZrP} (spectrométrie infrarouge) = 5.5 ± 0.5 , soit un nombre de molécules d'eau égal à celui obtenu dans le cas de la membrane sans ZrP.

Nous obtenons les mêmes résultats que pour l'hydratation de la membrane sans ZrP :

- Sur le domaine de RH compris entre 20% et 80%, les valeurs sont identiques.
- Pour $RH \leq 20\%$, les valeurs sont égales aux barres d'erreur près.
- Pour $RH \geq 80\%$, la montée de la courbe déterminée par la balance de sorption est plus rapide que la montée de la courbe calculée par spectrométrie IR. Nous n'avons pas mesuré les spectres infrarouges à plus haute hydratation.

Calcul de la proportion de groupes SO_3H ionisés en fonction du taux d'hydratation

Tout comme pour la membrane sans ZrP, nous voulons déterminer la proportion de groupes SO_3H ionisés dans l'état "séché" et la proportion de groupes qui sont ionisés lors du mécanisme 1.

La difficulté tient au fait que le spectre du Nafion-ZrP "séché" possède une composante due au composé ZrP. Il existe en particulier sur le spectre infrarouge du ZrP "gel" *ex situ* une bande intense située à 1070 cm^{-1} , de largeur à mi hauteur environ égale à 250 cm^{-1} . Cette bande large augmente l'intensité de la bande fine à 1060 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation $S-O^-$ sur le spectre du Nafion-ZrP. Or nous utilisons cette bande pour calculer la quantité de groupes SO_3^- . Cette quantité serait alors surévaluée.

Comme nous ne pouvons pas connaître la proportion de SO_3^- surévaluée, nous choisissons d'utiliser les résultats obtenus sur la membrane sans ZrP et de comparer le spectre HZ_1 avec le spectre H_1 .

Soient $N_{SO_3}^{hybride}$: le nombre total de groupes sulfonés qui interagissent avec le faisceau IR et $d_{\beta ZrP}$: la proportion de groupes SO_3H qui sont ionisés, nous pouvons écrire :

$$HZ_1[\text{domaine } SO_3] = N_{SO_3}^{hybride} \cdot d_{\beta ZrP} \cdot (s_{SO_3^-} - s_{SO_3H}) \quad (3.7)$$

Dans le cas de la membrane sans ZrP, nous avons écrit (équation 2.26, page 91) :

$$H_1[\text{domaine } SO_3] = N_{SO_3} \cdot d_{\beta} \cdot (s_{SO_3^-} - s_{SO_3H})$$

Or, si nous estimons que la densité de groupes sulfonés SO_3 est identique dans les deux membranes, alors il est exact de dire que : $N_{SO_3}^{hybride} = k_{ZrP} \cdot N_{SO_3}$, avec k_{ZrP} le rapport entre l'épaisseur de la membrane reconstituée hybride sur l'épaisseur de la membrane reconstituée sans ZrP (section 3.3.2). Pour comparer les deux spectres, nous multiplions donc H_1 par $k_{ZrP}=0.46$.

Nous déterminons ensuite le coefficient $\mu = 0.8 \pm 0.1$ tel que : $HZ_1 - \mu \cdot (k_{ZrP} \cdot H_1) = 0$

Enfin nous obtenons la proportion de groupes sulfonés ionisés lors du mécanisme 1 dans le Nafion-ZrP : $d_{\beta ZrP} = \mu \cdot d_{\beta} = 15\%$.

Notons que le coefficient k_{ZrP} est mesuré à 5% prêt, puis le coefficient μ est déterminé à 10% prêt et enfin la valeur de d_{β} est calculée à 5% prêt, ce qui signifie une barre d'erreur d'environ 20% sur $d_{\beta ZrP}$. Ainsi : $d_{\beta ZrP} = 15\% \pm 1.5\%$.

A 100% d'hydratation, tous les groupes sulfonés sont ionisés. Le coefficient az_1 sature et vaut 1.17. Nous en déduisons que $82\% \pm 8\%$ des groupes sulfonés sont déjà ionisés à l'état "séché". A la barre d'erreur près la proportion de groupes initialement ionisés dans la membrane Nafion et dans la membrane Nafion-ZrP est identique.

A cause de la composante due au ZrP à 1070 cm^{-1} , nous n'avons pas réussi à calculer la proportion de groupes $SO^- \cdots H_3O^+$ qui se réorganisent en $SO^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$.

3.3.7 Conclusion : Comparaison des mécanismes d'hydratation d'une membrane Nafion-ZrP et d'une membrane Nafion

- A l'état "séché", les membranes reconstituées avec et sans ZrP contiennent la même quantité d'eau ($\lambda_{ZrP} = 5.5 \sim 5.3$) et le nombre de groupes sulfoniques ionisés est équivalent dans les deux cas ($(\frac{N_{SO_3^-}}{N_{SO_3}})_{ZrP} = 82\% \sim 78\%$).

Ainsi à température ambiante, à taux d'hydratation nul, le composé ZrP influe très peu sur la teneur en eau et sur la proportion de groupes sulfoniques ionisés.

- Nous retrouvons les mêmes spectres de base, c'est à dire les mêmes mécanismes d'hydratation, dans le cas de la membrane hybride et de la membrane sans ZrP. Le nombre de molécules d'eau mises en jeu dans chaque mécanisme est identique : $\lambda(HZ_i) = \lambda(H_i)$ pour $i=1$ à 4.

En revanche, il existe un nouveau mécanisme pour la membrane hybride, caractérisé par le spectre HZ_{ZrP} , qui correspond à l'hydratation des groupes PO_4^- du composé ZrP.

- L'hydratation du ZrP a une influence sur l'ionisation des groupes SO_3H . Cette transformation se termine à plus haute hydratation (seuil de $az_1 = 9\% >$ seuil de $a_1 = 3\%$). D'après la courbe $az_1(RH)$, la proportion de groupes SO_3H qui ont été ionisés à $RH = 3\%$ par rapport à l'état "séché" est de 85%, donc très proche de l'ionisation totale obtenue dans le cas de la membrane sans ZrP. Nous pouvons expliquer cette différence par le fait qu'une partie de l'eau d'hydratation interagit avec le groupe PO_4^- du ZrP et non avec les groupes ioniques du Nafion.

- L'hydratation des groupes SO_3^- et H_3O^+ se déroule de manière identique dans les deux types de membranes. Les groupes ioniques se réorganisent suivant l'équation : $SO^- \cdots H_3O^+ \rightarrow SO^- \cdots H_2O \cdots H^+ \cdots H_2O$. Cependant le seuil est atteint plus rapidement dans le Nafion, probablement comme précédemment car une partie de l'eau d'hydratation est captée par le composé ZrP.

- Enfin le comportement des mécanismes 3 et 4 n'est pas affecté par la présence du composé ZrP. Ces mécanismes débutent au même taux d'hydratation dans les deux membranes (respectivement 10% et 40% d'hydratation). Le mécanisme 3 sature vers 80% d'hydratation, taux pour lequel tous les protons H^+ se sont éloignés de deux à trois molécules d'eau des groupes ioniques SO_3^- . Le mécanisme 4 diverge à haute hydratation. A $RH > 80\%$ les nouvelles molécules d'eau absorbées ne ressentent plus les effets des groupes ioniques.

- Le nouveau mécanisme d'hydratation n'a pas été quantifié. Ce mécanisme démarre dès le début de l'hydratation et se termine vers 25% d'hydratation. Une petite partie de l'eau absorbée ($\lambda_{ZrP}^{max}(RH = 25\%) \simeq 0.5$) est donc effectivement captée par le composé ZrP.

Lors de l'hydratation de la membrane Nafion-ZrP, une partie de l'eau d'absorption hydrate le composé ZrP jusqu'à $RH \leq 25\%$. Cette eau semble ne pas participer aux mécanismes d'hydratation du Nafion que sont l'ionisation puis l'hydratation des groupes sulfonés et des ions H_3O^+ . Or, à basse hydratation, Yang *et al* [59] ont observé une diminution de la conductivité de la membrane hybride Nafion-ZrP par rapport à la membrane Nafion sans ZrP. Le composé ZrP a donc une influence faiblement négative sur l'hydratation de la membrane Nafion.

Le composé ZrP absorbe donc une quantité d'eau qui n'est plus utile à la conduction. Nous avons effectivement montré pour la membrane Nafion que la conduction était presque maximale dès que tous les groupes sulfoniques sont ionisés. Ainsi le fait de ralentir cette ionisation est cohérent avec la diminution de la conductivité dans la membrane Nafion-ZrP.

Chapitre 4

Dynamique moléculaire sur la chaîne PTFE, représentative du squelette du Nafion

Les aspects théoriques sur la dynamique moléculaire sont rappelés en annexe B (p.187).

Chaque atome d'une molécule est soumis à de nombreuses interactions, qui sont représentées par les potentiels d'interactions. Ensuite, en sommant ces potentiels et en résolvant l'équation de la dynamique sur un atome donné, nous avons accès au déplacement de cet atome au bout d'un certain temps. Nous pouvons faire de même pour tous les atomes (ou les groupes d'atomes selon la modélisation adoptée), et ainsi connaître le déplacement de la molécule ou d'une molécule par rapport à une autre.

Dans notre étude de l'hydratation du Nafion, cette technique nous permet de décrire de manière précise les interactions entre les molécules d'eau et les groupes constitutifs du polymère et ce pour n'importe quelle teneur en eau. Les résultats de simulation et de spectrométrie peuvent alors être comparés afin d'améliorer notre étude du comportement de l'eau.

Cependant la dynamique moléculaire sur le polymère Nafion est très complexe. Les tailles caractéristiques de la structure du Nafion sont supérieures à la une grande partie des boîtes de simulation proposées dans la littérature. L'influence du squelette PTFE est souvent mal prise en compte. Les champs de forces présentés sont la plupart du temps issus de champs de forces génériques et ne sont pas adaptés au Nafion.

Il est donc nécessaire de développer un champ de forces propre au Nafion. Pour cela nous choisissons un protocole pas à pas qui consiste à "découper" le polymère Nafion en plusieurs molécules plus faciles à modéliser. Nous développons des champs de forces optimisés pour ces différentes molécules puis regroupons les paramètres obtenus pour décrire le champ de forces du Nafion. La figure 4.1 représente les 3 molécules que nous devons étudier avant de modéliser le Nafion.

Dans ce chapitre nous présentons les travaux réalisés sur le polymère représentatif du squelette du Nafion : le polytétrafluoroéthylène PTFE. Nous recensons tout d'abord les champs de forces proposés dans la littérature. Nous comparons différents champs de forces puis nous optimisons les paramètres du champ de forces sur la phase cristalline. Enfin nous étudions la phase amorphe du PTFE.

Nous présentons les perspectives de ce travail et discutons du travail qu'il reste à fournir pour développer un champ de forces optimisé pour le polymère Nafion.

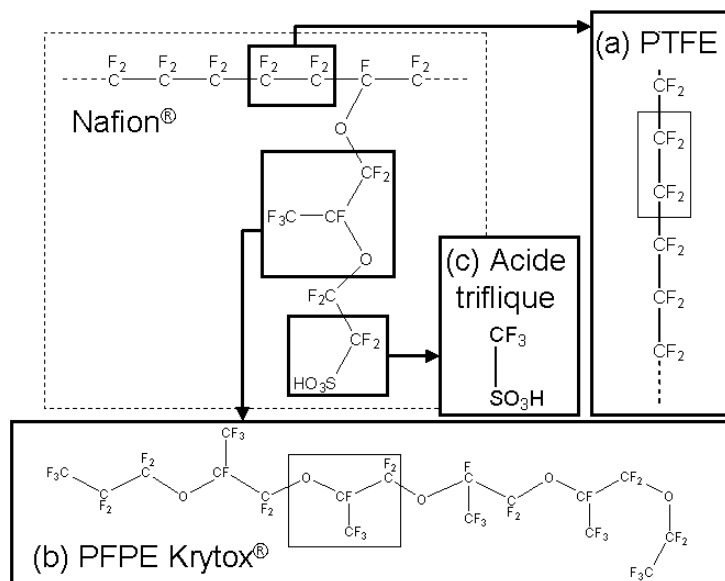


FIG. 4.1 – Molécules étudiées dans l'objectif de développer un champ de forces optimisé pour le polymère Nafion. (a) Le polymère PTFE représente le squelette du Nafion, (b) Le PFPE Krytox (® Du Pont de Nemours) représente la chaîne pendante, (c) L'acide triflique représente l'extrémité de la chaîne pendante

Sommaire

4.1 État de l'art : dynamique moléculaire sur le polytétrafluoroéthylène (PTFE)	139
4.1.1 Problématique de la conformation en hélice des perfluoroalcane	139
4.1.2 Modélisation moléculaire du PTFE	141
4.1.3 Conclusion : les champs de forces pour le PTFE dans la littérature	141
4.2 Description des champs de forces testés pour la simulation du PTFE	142
4.2.1 Paramètres de valence	142
4.2.2 Paramètres de torsion	143
4.2.3 Charges partielles	144
4.2.4 Paramètres de Van der Waals	145
4.2.5 Conclusion : 7 potentiels de Van der Waals pour le PTFE	147
4.3 Étude de la phase cristalline du PTFE	148
4.3.1 Construction de la phase II	148
4.3.2 Étude d'un champ de forces approprié pour le PTFE	149
4.3.3 Simulation de la phase cristalline avec le champ de forces optimisé	153
4.4 Étude de la phase amorphe du PTFE	157
4.4.1 Construction par méthode hybride PMC/DM	157
4.4.2 Simulation de la phase amorphe à 800K	162
4.4.3 Descente en température sur la phase amorphe de 800K à 10K	165
4.4.4 Conclusion : résultats de la simulation du PTFE en phase amorphe	171
4.5 Conclusions et perspectives dans l'optique de développer un champ de forces pour le polymère Nafion	172
4.5.1 Résultats sur le PTFE	172
4.5.2 Développement d'un champ de forces pour le PFPE	172
4.5.3 Perspectives pour la simulation du Nafion	175

4.1 État de l'art : dynamique moléculaire sur le polytétrafluoroéthylène (PTFE)

Le polytétrafluoroéthylène est un polymère fluoré de monomère $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$. Il est le squelette du polymère Nafion[®]. Il est donc primordial de déterminer un champ de forces adapté au PTFE, dans le but de l'appliquer ensuite au Nafion. Ce champ de forces est composé d'un potentiel pour les angles covalents, d'un potentiel de torsion, d'un potentiel de Van der Waals et d'un potentiel électrostatique. Les liaisons seront considérées fixes. Les interactions électrostatiques doivent être définies de manière indépendante du potentiel de Van der Waals car ces interactions sont importantes dans la compréhension de la structure du Nafion et dans la diffusion de l'eau et du proton à travers la membrane.

Peu d'auteurs ont étudié un champ de forces propre au PTFE. Plusieurs champs de forces ont été proposés pour modéliser des petits alcanes perfluorés.

Le plus petit des alcanes perfluorés est le perfluorométhane : CF_4 , étudié par Nosé et Klein [112] dès 1983. Le potentiel intermoléculaire choisi exclut les interactions électrostatiques, ce qui rend ce champ de force inadapté à notre étude. De plus il n'y pas de potentiel de torsion. En revanche l'étude d'oligomères du PTFE tels C_4F_{10} , C_5F_{12} ou $\text{C}_{20}\text{F}_{42}$ prend en compte la torsion de la molécule.

4.1.1 Problématique de la conformation en hélice des perfluoroalcanes

Origine de l'hélicité

La cause d'une conformation en hélice pour les perfluoroalcanes, qui n'existe pas pour les alcanes, est encore en débat.

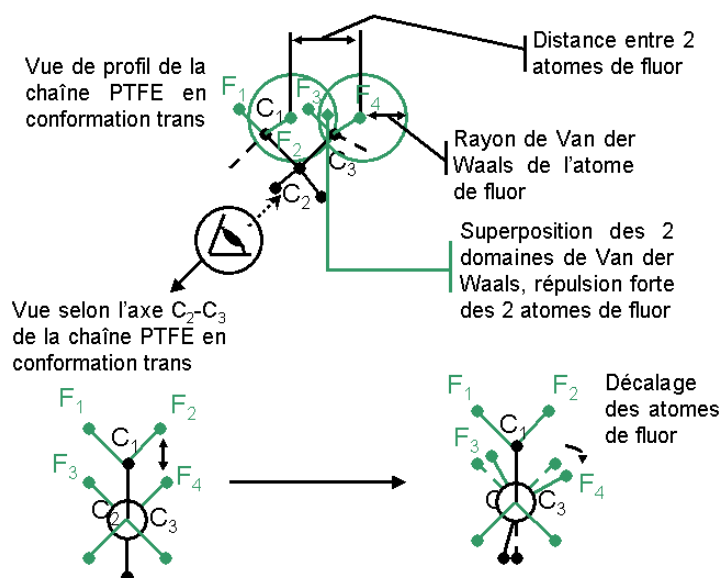


FIG. 4.2 – Explication de la formation d'hélice pour la phase cristalline du PTFE due à la gêne stérique entre les atomes de fluor

D'après Bunn et Howells [113], mais aussi Smith *et al* [114], cette conformation en hélice est due aux interactions de Van der Waals 1-5 entre les fluorures, indiquées sur la figure 4.2. Les rayons de Van der Waals se superposent et la structure minimise son énergie en décalant légèrement les atomes de fluor.

Bunn et Howells [113] s'attendaient à trouver une configuration telle que le fluor F3 soit équidistant de F1 et F2. Or ce n'est pas le cas, F3 se décale légèrement mais reste plus proche de F1 que de F2. Les auteurs ont expliqué cette constatation expérimentale par la répulsion entre C1 et F3.

Les calculs de Sprik *et al* [115] semblent donner raison à cette interprétation. En retranchant les interactions de Van der Waals 1-5 et 1-6 à des calculs de chimie quantique sur C_4F_{10} , ils ont déterminé un potentiel de torsion à 3 minima, du type d'un alcane. Ce serait donc effectivement les interactions de Van der Waals qui seraient la cause de la dégénérescence du minimum trans en deux minima vers $+15^\circ$ et -15° (voir graphique 4.3).

Jang *et al* [116] ont en revanche considéré que l'origine de la conformation en hélice était électrostatique. D'après eux, les interactions de Van der Waals favorisent la conformation trans, tandis que les interactions électrostatiques sont la cause de la conformation en hélice.

Discussion sur le potentiel de torsion

L'origine de la conformation en hélice est donc sujette à controverse. Il en est de même pour le choix du potentiel de torsion.

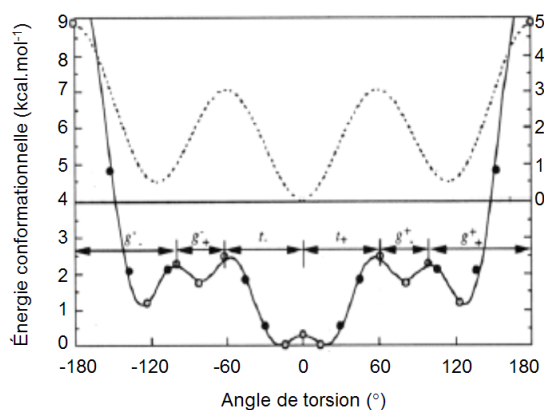


FIG. 4.3 – Énergie de conformation du perfluorobutane en fonction de l'angle de torsion CCCC. Les cercles représentent les calculs *ab initio*. La courbe en pointillés représente l'énergie conformationnelle du *n*-butane, d'après Smith *et al* [114]

Cui *et al* [117] ont développé un champ de forces pour les molécules C_nF_{2n+2} avec $n = 5, 7, 8, 10$ et 16. L'énergie de conformation en fonction de l'angle de torsion pour les perfluoroalcanes a été fournie par Röthlisberger *et al* [118]. Elle fait état d'un potentiel à 6 minima situés à $\pm 15^\circ$, $\pm 85^\circ$, et $\pm 125^\circ$ (conformation trans à 0°). Ce potentiel caractérise une *conformation en hélice* des alcanes perfluorés. Les données structurales du PTFE cristallin [119, 113] et des calculs de chimie quantique sur de petits alcanes perfluorés [120, 114, 121, 116] ont confirmé cette constatation. C'est par exemple le cas des calculs *ab initio* de Smith *et al* [114] sur l'énergie de torsion en fonction de la conformation de C_4F_{10} (graphique 4.3).

Il est toujours possible de reproduire la forme de l'énergie de torsion à 6 minima (calculée par chimie quantique, graphique 4.3) en augmentant le nombre de termes du potentiel. Mais alors l'origine de la conformation en hélice est cachée.

Une alternative est de décrire la torsion par un potentiel simple. Pour retrouver la forme de l'énergie de torsion déterminée par calcul *ab initio*, il faut alors ajouter toutes les interactions. Cette dernière technique ne donne pas toujours satisfaction. Holt *et al* [122] n'ont pas réussi à retrouver la conformation en hélice en utilisant le potentiel de torsion du champ de forces générique TRIPOS 5.2 [123] sur la molécule $C_{16}F_{34}$. Dans deux publications plus récentes, Holt et Farmer ont choisi d'utiliser un potentiel à 6 termes, validé par le calcul de la capacité calorifique de $C_{60}F_{122}$ [124, 125].

Jang *et al* [116] ont en revanche montré qu'il était inutile d'utiliser un potentiel de torsion complexe pour la modélisation des alcanes perfluorés. Ils ont obtenu des résultats identiques en utilisant pour la torsion un potentiel à 6 termes ou un potentiel simple de type Dreiding. Watkins et Jorgensen [121] ont travaillé avec le champ de forces OPLS [126] qui possède un potentiel de torsion à 4 termes. Malgré des résultats de masses volumiques et de chaleurs latentes de vaporisation de $n-C_4F_{10}$ et $n-C_5F_{12}$ en accord avec l'expérience, les auteurs ont reconnu que leur potentiel de torsion n'était pas optimisé. Le logiciel utilisé ne leur a en effet pas permis d'avoir un potentiel passant par les 6 minima énergétiques.

Borodin *et al* [120] ont développé un champ de forces pour plusieurs alcanes perfluorés, de CF_4 à $C_{20}F_{42}$. Les paramètres de valence sont tirés d'une étude sur le PVDF [127]. Un unique potentiel de Buckingham rassemble les interactions de Van der Waals et électrostatiques. Il a été déterminé à partir de calculs de chimie quantique sur le dimère CF_4 . Ce potentiel, additionné au potentiel de torsion doit donner l'énergie totale de C_4F_{10} (calculée par méthode *ab initio*). Borodin *et al* ont ainsi décrit la torsion par un potentiel à 6 termes, amputé des interactions 1-4. Les auteurs ont validé leur champ de forces par des calculs de masses volumiques, enthalpies de vaporisation et viscosités pour de petits alcanes perfluorés.

4.1.2 Modélisation moléculaire du PTFE

Notion d'inversions d'hélices

Weeks *et al* ont confirmé la structure en hélice de la phase cristalline du PTFE. Ils ont mis en évidence une alternance d'hélices orientées gauche et droite pour la structure cristalline de la phase II. Cette constatation a été validée par des calculs en énergie menés par Farmer et Eby [128], ou plus récemment par Clark [129]. La diffraction X a caractérisé un ordre important en phase II. La résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie Raman suggèrent plutôt des désordres dans les régions cristallines [125]. Pour concilier ces deux observations, il faut introduire le concept d'*inversions d'hélices*.

Les inversions d'hélices peuvent être de deux sortes : soit une hélice gauche devient entièrement droite, soit une section gauche se trouve à l'intérieur d'une hélice droite, on parle alors de bande d'inversion.

D'après Holt et Farmer [125], ces inversions d'hélice augmentent avec la température. La chaîne a tendance à devenir all-trans.

Résultats obtenus sur le PTFE

Tous les groupes précédents ont travaillé sur de petits alcanes perfluorés. Sprik *et al* [115] sont les seuls à avoir appliqué leur champ de forces sur le PTFE. Ils ont calculé l'énergie de torsion de C_4F_{10} par chimie quantique puis ont retranché les interactions 1-5 et 1-6. Les points ainsi obtenus ont été reliés par un potentiel de torsion à 3 termes. Les paramètres de Van der Waals sont issus de la publication de Nosé et Klein [112], qui n'ont pas pris en compte les interactions électrostatiques.

Sprik *et al* [115] ont montré que l'apparition ou la disparition d'une inversion d'hélice est un événement rare. Il faut donc avoir un grand nombre de molécules et de longs temps de simulation pour représenter la réalité du système.

Sprik *et al* ont recherché les transitions du PTFE en augmentant pas à pas la température (pas de 10K, 100ps à chaque pas). D'après l'interprétation de leurs résultats, les températures de transition sont de 200 K supérieures aux températures expérimentales. En revanche, les paramètres de la cellule unité à température ambiante sont en accord avec l'expérience. Les auteurs ont noté qu'en refroidissant, ils ne parvenaient pas à retrouver la configuration de départ mais tendaient vers une nouvelle phase all-trans. D'après eux cela caractérise un problème de champ de forces. Nous n'utilisons donc pas ce champ de forces.

4.1.3 Conclusion : les champs de forces pour le PTFE dans la littérature

De nombreux champs de forces ont été développés pour l'étude de petits alcanes perfluorés (CF_4 à $C_{20}F_{42}$) [120, 117, 112, 121, 116, 115, 122, 124]. Toutes les études sont en accord sur le fait d'avoir une conformation en hélice pour les alcanes perfluorés et en particulier pour le polytétrafluoroéthylène. Par contre les auteurs n'utilisent pas tous les mêmes techniques pour retrouver cette conformation par simulation. Le choix du potentiel de torsion est une étape importante de la construction du champ de forces. Il peut être simple et il faut alors y ajouter les interactions 1-4 pour décrire l'énergie de conformation en fonction de l'angle de torsion. Il peut sinon admettre plusieurs termes et contenir déjà les interactions 1-4.

Peu d'auteurs ont ensuite appliqué leur champ de forces au PTFE. Sprik *et al* [115] ont présenté un champ de forces pour simuler le diagramme de phase du PTFE. Cependant leurs résultats ne sont pas totalement satisfaisants. De plus ils se sont exclusivement intéressés à la phase cristalline du PTFE, sans aborder l'étude de la phase amorphe.

Nous utilisons un des derniers champs de forces développés (Borodin *et al* [120]) pour déterminer les paramètres qui reproduisent au mieux les données expérimentales du PTFE.

4.2 Description des champs de forces testés pour la simulation du PTFE

Nous avons constaté précédemment que la majorité des champs de forces pour les alcanes perfluorés a été développée pour les simulations de petites molécules, de CF_4 à $\text{C}_{20}\text{F}_{42}$. Les jeux de paramètres proposés ne sont pas optimisés pour le polymère PTFE. Nous allons donc partir de ces différents champs de forces afin d'en construire un pour le PTFE. Borodin *et al* [120] et Jang *et al* [116] ont proposé en 2002 et 2003 les deux champs de forces les plus récents pour les perfluoroalcanes. Comme nous l'avons vu précédemment, Jang *et al* sont en désaccord avec les résultats de Bunn et Howells [113], Smith *et al* [114] et Sprik *et al* [115] en ce qui concerne l'origine de la conformation en hélice des alcanes perfluorés. Nous choisissons alors de tester préférentiellement les paramètres de Borodin *et al* [120]. Le champ de forces proposé par Borodin *et al* regroupe les interactions électrostatiques et les interactions de Van der Waals dans un unique potentiel de type Buckingham. Or pour notre étude, nous voulons définir un potentiel explicite pour les interactions électrostatiques. Les paramètres de Van der Waals de Borodin *et al* ne peuvent donc convenir à notre étude. Nous devons chercher des paramètres adéquats dans les autres champs de forces fournis par la littérature.

4.2.1 Paramètres de valence

Les liaisons CC et CF sont considérées constantes de longueur b_0 . Les valeurs utilisées sont celles de Borodin *et al* [120]. Elles sont notées dans le tableau 4.82.

Type	b_0 (Å)
C-C	1.5725
C-F	1.3510

FIG. 4.4 – Paramètres des liaisons covalentes CC et CF, d'après Borodin *et al* [120]

Soit l'angle covalent formé par 3 atomes i, j et k, Borodin *et al* ont considéré un potentiel angulaire harmonique (équation 4.1). Cependant la forme du potentiel est différente de celle choisie pour le programme utilisé dans notre étude, nommé gmq [130]. Les paramètres du potentiel angulaire de Borodin *et al*, donnés par Borodin puis adaptés à la forme gmq, sont reportés dans le tableau 4.5.

Forme Borodin :

Forme gmq :

$$\phi_{BEND}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} \cdot k_{BEND} \cdot (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (4.1) \quad \phi_{gmq}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} \cdot k_\theta \cdot (\cos(\theta_{ijk}) - \cos(\theta_0))^2 \quad (4.2)$$

Avec :

θ_{ijk}	Angle covalent entre les atomes i,j et k	en rad
θ_0	Angle covalent à l'équilibre	en rad
k_{BEND}	Constante de couplage caractéristique des atomes i,j et k	en kcal.mol ⁻¹ .rad ⁻²
k_θ	Constante de couplage caractéristique des atomes i,j et k	en kJ.mol ⁻¹

Pour passer d'une forme à l'autre, les paramètres doivent être adaptés, suivant l'équation :

$$k_\theta = 4.184 \cdot \frac{k_{BEND}}{\sin^2(\theta_0)} \quad (k_\theta \text{ en kJ.mol}^{-1} \text{ et } k_{BEND} \text{ en kcal.mol}^{-1}.\text{rad}^{-2}) \quad (4.3)$$

Type	θ_0 (deg)	k_{BEND} (kcal.mol ⁻¹ .rad ⁻²)
C-C-C	115.55	160.6
F-C-C	109.46	180.0
F-C-F	110.13	240.0

Type	θ_0 (deg)	k_θ (kJ.mol ⁻¹)
C-C-C	115.55	825.51
F-C-C	109.46	847.14
F-C-F	110.13	1139.07

FIG. 4.5 – Potentiels des angles CCC, FCC et FCF d'après Borodin *et al* [120], passage de la forme Borodin à la forme gmq, selon l'équation 4.3

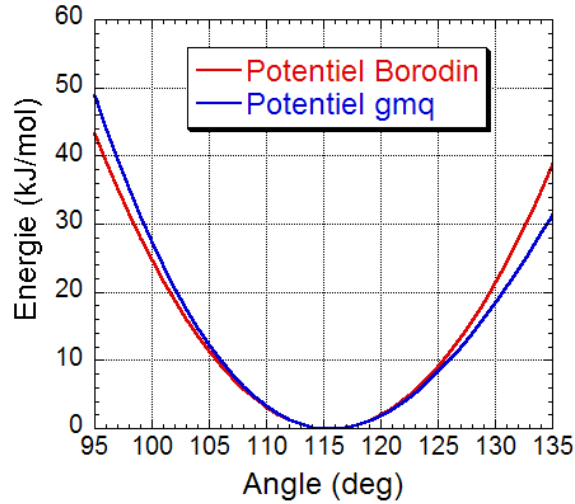
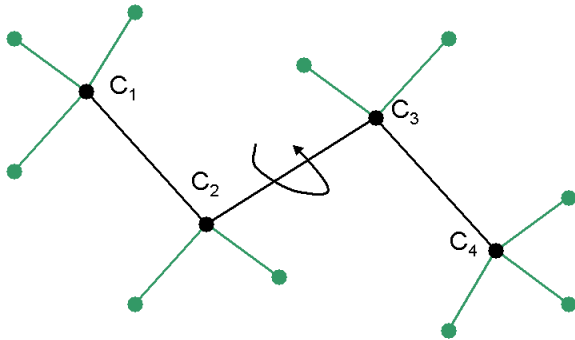


FIG. 4.6 – Comparaison graphique du potentiel angulaire de Borodin *et al* [120] avec le potentiel adapté à la forme gmq pour l'angle CCC autour de sa valeur d'équilibre $\theta_0 = 115.55^\circ$

Il faut s'assurer que les deux potentiels sont équivalents. Nous comparons la forme de ces deux potentiels pour l'angle CCC. D'après la figure 4.6, les deux potentiels ont des formes équivalentes au voisinage de l'équilibre. L'équation 4.2, utilisée par le programme gmq, représente donc bien le potentiel angulaire décrit par Borodin *et al*.

4.2.2 Paramètres de torsion

Borodin *et al* [120] ont calculé par chimie quantique (base B3LYP/aug-cc-pvDz) l'énergie de conformation de C_4F_{10} en fonction de l'angle de torsion $C_1C_2C_3C_4$ (figure 4.7).



Angle (deg)	Énergie (J.mol ⁻¹)
124.4	2050.16
96.4	8158.80
84.5	6485.20
61.3	8660.88
12.5	0
0 (configuration trans)	460.24

FIG. 4.7 – Énergie en fonction de l'angle de torsion $C1C2C3C4$, calculée par chimie quantique (base B3LYP/aug-cc-pvDz) sur la molécule C_4F_{10} , d'après Borodin *et al* [120]

Pour modéliser ces points, Borodin *et al* ont considéré non seulement la torsion CCCC mais aussi les interactions non-liées supérieures ou égales à 1-4. Son potentiel de torsion ne comprend donc pas les interactions 1-4. Il faudra donc ajouter les interactions non-liées 1-4 dans le calcul de l'énergie totale de la molécule en fonction de sa conformation. Nous n'utilisons pas le potentiel de torsion déterminé par Borodin *et al*. Nous préférons rechercher nos propres paramètres de torsion, le potentiel du programme gmq étant défini par :

$$\phi_{gmq}(\tau_{ijkl}) = \sum_{m=0}^6 C_m \cos^m(\tau_{ijkl}) \quad (4.4)$$

Avec :

τ_{ijkl}	Angle de torsion entre les atomes ijkl	en rad
C_m	Coefficients caractéristiques des atomes ijkl	en J.mol ⁻¹

Les paramètres sont déterminés de manière à modéliser directement les points donnés par Borodin *et al*, calculés par chimie quantique. Un tel potentiel de torsion comprend les interactions 1-4, les torsions $\text{FC}_2\text{C}_3\text{C}_{1,4}$ et les torsions $\text{FC}_2\text{C}_3\text{F}$ (figure 4.7). Ainsi les paramètres des potentiels de torsion autres que CCCC sont considérés nuls et les interactions 1-4 sont exclues du calcul.

Borodin *et al* ne donnent pas assez de points pour modéliser un potentiel de torsion satisfaisant. En particulier il n'existe aucune valeur pour un angle de torsion compris entre 130° et 180° . Cette barrière existe dans plusieurs publications discutant du potentiel de torsion des alcanes perfluorés : Smith *et al* [114], Jang *et al* [116], et même Borodin *et al* [120].

Pour optimiser la recherche des paramètres de torsion, nous utilisons des valeurs entre 130° et 180° données par Cui *et al* [117]. Leur potentiel de torsion est tiré d'un calcul de densité fonctionnelle, réalisé par Röthlisberger *et al* [118] sur C_4F_{10} . Il est similaire à celui obtenu par Smith *et al* [114], qui ont déterminé l'énergie de conformation de C_4F_{10} en fonction de l'angle de torsion par calcul de chimie quantique (base 4-31G). Il est donc cohérent de compléter les valeurs de Borodin *et al* avec celles de Cui *et al* [117].

Grâce à l'ensemble de ces valeurs, nous pouvons déterminer les coefficients C_m pour le potentiel de torsion CCCC (équation 4.4). Les paramètres C_m sont donnés dans le tableau 4.8 et la comparaison aux valeurs calculées par chimie quantique est représentée sur la figure 4.9.

C_m	en J.mol^{-1}
C_0	7378.74
C_1	882.61
C_2	-2966.92
C_3	30778.76
C_4	-21508.69
C_5	-61458.78
C_6	46894.27

FIG. 4.8 – Coefficients C_m pour le potentiel de torsion de l'angle CCCC, d'après Borodin *et al* [120] et Cui *et al* [117]

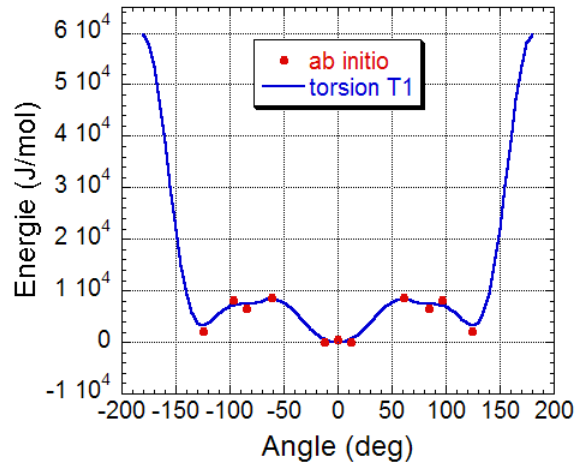


FIG. 4.9 – Potentiel de torsion CCCC sur la molécule C_4F_{10} . Comparaison entre les points calculés par chimie quantique (Borodin *et al* [120]) et la modélisation par le potentiel de torsion

4.2.3 Charges partielles

Le potentiel électrostatique est défini par :

$$\phi_c(r_{ij}) = \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0|r_{ij}|} \quad (4.5)$$

Avec :

q_i	Charge partielle de l'atome i	en multiple de la charge élémentaire
r_{ij}	Distance entre les atomes i et j	en Å

Il faut alors calculer les charges partielles pour chaque atome.

Le PTFE est un polymère dont les chaînes sont très longues. Ainsi nous pouvons considérer que tous les atomes de fluor ont la même charge partielle. Il en est de même pour tous les atomes de carbone, sauf dans le cas de la phase amorphe ou la molécule possède des carbones terminaux qui auront une charge plus importante du fait de leurs 3 liaisons avec des atomes de fluor. Ce problème n'existe pas pour la phase cristalline car nous construisons dans ce cas une chaîne infinie d'atomes.

La molécule utilisée pour déterminer les charges partielles des C et des F est : $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_{12}\text{-CF}_3$ (44 atomes).

Le calcul s'effectue sur une configuration d'énergie minimale, par chimie quantique dans la base B3LYP/6-31G** (Code Gaussian 98 [131]). Les calculs ont été menés grâce au centre de calcul de l'IDRIS (Orsay).

Les valeurs des charges sont différentes selon la position des atomes. Les atomes de carbone et de fluor du PTFE ont probablement une charge équivalente aux atomes centraux de la molécule. Ainsi une valeur moyenne est calculée sur les 10 carbones et les 20 fluors centraux, sur les deux carbones et six fluors en bout de chaîne et sur les deux carbones et quatre fluors restants. Les valeurs des charges sont données en multiple de la charge élémentaire : $e = 1.6.10^{-19}\text{C}$:

(CF ₃)***-(CF ₂)**-(CF ₂) ₁₀ *(CF ₂)**-(CF ₃)***		
Position de l'atome i	Charge C	Charge F
i^{***}	0.39	-0.114
i^{**}	0.118	-0.085
i^*	0.168	-0.084

FIG. 4.10 – Charges partielles des atomes C et F sur la molécule $\text{C}_{14}\text{F}_{30}$ (calcul de chimie quantique dans la base B3LYP/6-31G**)

Pour le PTFE, les atomes sont tous de type i^* , les charges partielles sont alors 0.168 pour le carbone et -0.084 pour le fluor.

4.2.4 Paramètres de Van der Waals

La conformation en hélice des alcanes perfluorés semble être due aux interactions non-liées 1-5, et plus particulièrement aux interactions de Van der Waals [114, 113, 115].

Les paramètres du potentiel de Van der Waals ont donc très probablement un rôle important dans la réussite de la simulation du PTFE. Nous testons plusieurs potentiels de Van der Waals proposés dans la littérature. Le paramètre de test est la masse volumique à 273K pour la phase cristalline du PTFE, dont la valeur expérimentale est de 2344 kg.m^{-3} [119].

La plupart des potentiels de Van der Waals étudiés sont des potentiels de type Lennard-Jones, sauf les potentiels de Borodin *et al* [120] et Jang *et al* [116], de type Buckingham. Le potentiel de torsion utilisé dans tous les cas sera le potentiel de torsion CCCC issu des données de Borodin *et al* [120], ce qui signifie que, puisque les interactions 1-4 sont déjà comprises dans le potentiel de torsion, il faut les exclure du calcul. Les différents potentiels de Van der Waals testés sont numérotés de V_1 à V_7 . Les potentiels V_1 à V_5 sont de type Lennard-Jones.

Avec :

$$\phi_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \cdot \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (4.6)$$

r_{ij} Distance entre les atomes i et j (en Å)
 σ_{ij} Distance à laquelle le potentiel s'annule, caractéristique des atomes i et j (en Å)
 ϵ_{ij} Valeur minimale du potentiel, caractéristique des atomes i et j

Le potentiel de Van der Waals V_1 correspond aux paramètres de Watkins et Jorgensen [121]. Les auteurs ont développé leur potentiel de Van der Waals par un processus itératif en adaptant en même temps les paramètres de Lennard-Jones, du potentiel de torsion et les charges partielles. Les ajustements des paramètres de Lennard-Jones ont été réalisés tels que les propriétés d'alcanes perfluorés liquides soient en accord avec l'expérience.

Les paramètres du potentiel de Van der Waals V_2 sont tirés de la publication de Nosé et Klein [112]. Pour déterminer leurs paramètres, les auteurs se sont inspirés de valeurs existantes et les ont adaptées afin que le volume molaire de la phase solide de CF_4 soit en accord avec la valeur expérimentale. Ces paramètres sont repris par Sprik *et al* [115] pour leur étude du PTFE.

Vishnyakov et Neimark [20] ont réalisé une simulation du Nafion. Il est intéressant de voir si les paramètres du potentiel de Van der Waals V_3 , proposé pour le Nafion sont compatibles avec la simulation du PTFE. Ces paramètres sont issus du champ de forces générique Dreiding [28].

Deux autres champs de forces génériques sont étudiés. Les potentiels de Van der Waals V_4 et V_5 des champs de forces TRIPOS [123] et UFF [132] sont testés.

L'ensemble de ces paramètres est donné par le tableau 4.11, les unités sont celles de la convention gmq : σ est en Å et l'énergie est donnée par $\frac{\epsilon}{k_B}$ en K, avec k_B la constante de Boltzmann ($k_B=1.38.10^{-23}$ J.K $^{-1}$.mol $^{-1}$). Les paramètres des interactions C—F ne sont pas notés, il existe des règles de calcul pour les déterminer (annexe B : Principes de la DM, p.187).

Potentiel de Van der Waals	Type	σ (Å)	$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)
V_1 [121]	CC	3.5	33.24
	FF	2.95	26.7
V_2 [112]	CC	3.35	38.5
	FF	2.95	37
V_3 [20]	CC	3.473	47.92
	FF	3.093	36.53
V_4 [123]	CC	3.03	53.9
	FF	2.62	54.9
V_5 [132]	CC	3.43	52.9
	FF	3.00	25.2

FIG. 4.11 – Paramètres des potentiels de Van der Waals V_1 à V_5 (type Lennard-Jones)

Les potentiels V_6 et V_7 sont de type Buckingham :

$$\phi_{Buck}(r_{ij}) = A \cdot \exp\left(\frac{-|r_{ij}|}{B}\right) - \frac{C}{|r_{ij}|^6} \quad (4.7)$$

Avec :
 r_{ij} Distance entre les atomes i et j (en Å)
A, B, C coefficients caractéristique des atomes i et j

Le potentiel de Van der Waals V_6 se base sur les paramètres proposés par Borodin *et al* [120]. Ces paramètres ont été développés à partir de calcul de chimie quantique sur la molécule CF_4 . Ils regroupent les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques. Nous ne prenons donc pas en compte les charges partielles lors de la simulation.

Jang *et al* [116] ont par contre distingué les interactions de Van der Waals et électrostatiques. Les paramètres du potentiel de Buckingham ont été adaptés de manière à reproduire le diagramme de phase de CF_4 . Nous obtenons le potentiel de Van der Waals V_7 .

Potentiel de Van der Waals	Type	A (eV)	B (Å)	C (eV.Å $^{-6}$)
V_6 [120]	FF	4172.4	$234.7.10^{-3}$	8.15
	FC	453.9	$324.25.10^{-3}$	20.71
	CC	981.9	$323.6.10^{-3}$	42.015
V_7 [116]	FF	7276.2	$225.5.10^{-3}$	8.334
	FC	2560	$270.2.10^{-3}$	23.16
	CC	900.7	$323.6.10^{-3}$	37.98

FIG. 4.12 – Paramètres des potentiels de Van der Waals V_6 et V_7 (type Buckingham)

Nous comparons l'ensemble des potentiels testés pour les interactions de Van der Waals C — — C sur la figure 4.13 et F — — F sur la figure 4.14.

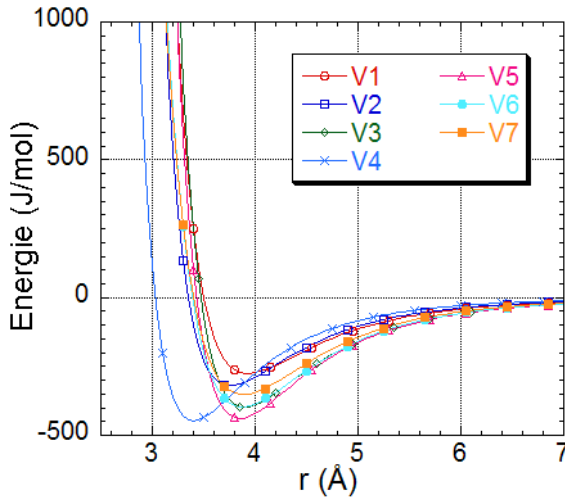


FIG. 4.13 – Comparaison graphique des potentiels de Van der Waals V_1 à V_7 pour les interactions CC r est la distance interatomique

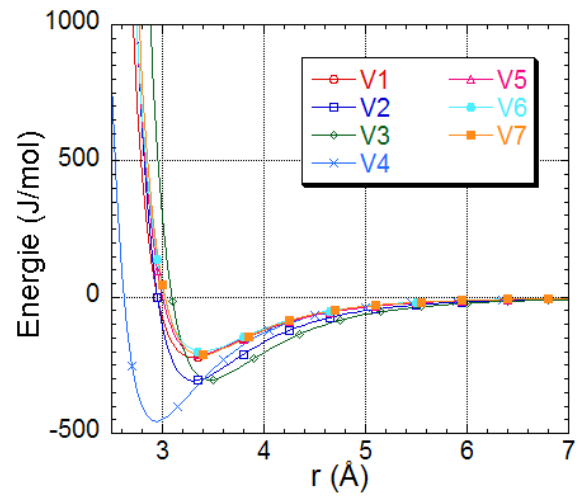


FIG. 4.14 – Comparaison graphique des potentiels de Van der Waals V_1 à V_7 pour les interactions FF r est la distance interatomique

Les potentiels V_1 , V_2 , V_3 , V_5 , V_6 et V_7 sont très ressemblants, en particulier pour décrire les interactions F — — F. Les puits de potentiel sont par contre plus ou moins profonds pour les interactions C — — C mais les distances correspondantes sont équivalentes (3.75 à 3.95 Å).

Le potentiel V_4 a un comportement légèrement différent des autres. Sa position d'équilibre est la plus faible pour les deux interactions C — — C (3.40 Å) et F — — F (2.95 Å). Avec un tel potentiel, les chaînes vont se rapprocher beaucoup plus qu'avec les autres potentiels.

Nous pouvons noter que le potentiel de Van der Waals V_6 , issu de la publication de Borodin *et al* [120], inclut aussi les interactions électrostatiques. Or ce n'est pas le cas du potentiel de Van der Waals V_7 , déterminé par Jang *et al* [116]. Cependant il est visible graphiquement que les différences sont minimales, les positions et les valeurs des minima sont presque identiques. Pour développer leurs paramètres, Borodin *et al* ont étudié la molécule CF_4 . Il est probable que les interactions électrostatiques soient négligeables sur cette petite molécule. Cela expliquerait comment Borodin *et al* ont pu déterminer un potentiel de Van der Waals équivalent à celui de Jang *et al*, qui, eux, ont pris en compte les charges partielles.

4.2.5 Conclusion : 7 potentiels de Van der Waals pour le PTFE

Les paramètres des potentiels liés sont bien définis : les longueurs des liaisons CC et CF sont constantes et données par le tableau 4.82, les paramètres des angles covalents sont notés tableau 4.5 et les paramètres de l'angle de torsion CCCC sont recensés dans le tableau 4.8.

Le potentiel électrostatique est défini par les charges partielles tableau 4.10.

Pour comparer les différents potentiels de Van der Waals V_1 à V_7 et parvenir à un champ de forces optimisé pour le PTFE, nous étudierons la masse volumique de la phase cristalline du PTFE à 273K (phase II). Les données les plus fiables concernent en effet cette phase [133, 119].

4.3 Étude de la phase cristalline du PTFE

La structure cristalline du PTFE est étudiée depuis une cinquantaine d'années [113]. Cette structure est constituée de longues chaînes en hélice. Pour décrire de telles hélices, le paramètre utilisé est le *nombre de carbones par tours d'hélices m/n* avec m : un entier égal au nombre de carbones et n : un entier égal au nombre de tours d'hélice.

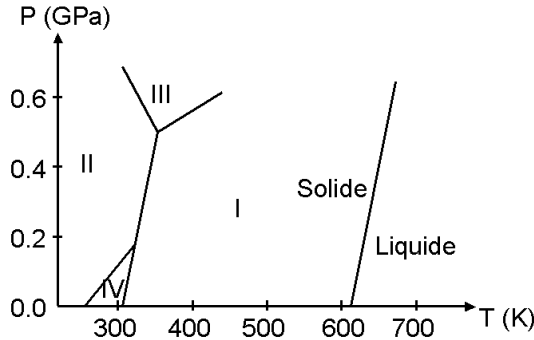


FIG. 4.15 – Diagramme de phase du PTFE d'après Sperati [133]

Le diagramme de phase du PTFE présente 4 phases solides, notées I, II, III et IV. La phase IV est celle qui existe à pression et température ambiante. Sa structure est hexagonale, d'hélice 15/7, c'est-à-dire 15 carbones pour 7 tours d'hélice. La phase IV a une existence limitée à un petit domaine de pressions et températures. Ainsi, à pression atmosphérique, la phase IV se forme entre 292K et 303K. Avant 292K, la structure du PTFE est triclinique (phase II), d'hélice 13/6. Après 303K, elle passe pseudo hexagonale (phase I). La phase III apparaît avec l'augmentation de pression. La température de fusion est de 609K à pression atmosphérique.

Cette description est tirée des données de Carleton A. Sperati, dans Physical Constants of fluoropolymers [133]. Ces données sont issues d'expériences de diffraction d'électrons et diffraction par rayons X. Certains auteurs (Weeks *et al* [119], Clark [129] ou Farmer et Eby [128, 134]) ont proposé des descriptions alternatives, en particulier pour la phase II du PTFE.

4.3.1 Construction de la phase II

Bunn et Howells [113] ont proposé une première description de la structure cristalline du PTFE en phase II. A 283K, ils ont déterminé une cellule unité pseudo-hexagonale, composée de 2 hélices 26/13. L'étude la plus complète a été menée par Weeks, Clark et Eby [119]. Ils ont établi la structure cristalline de la phase II par diffraction d'électrons et diffraction X à 273K. Pour déterminer la cellule unité, les auteurs ont postulé plusieurs paramètres possibles (nombres de molécules dans la cellule unité, taille de la cellule unité, paramètres m et n de l'hélice) et ont comparé pour chaque cellule la figure de diffraction calculée avec la figure expérimentale. Ils ont conservé la cellule unité qui donnait les résultats les plus proches de la figure de diffraction expérimentale.

Weeks *et al* ont étudié le sens des hélices dans le PTFE en comparant plusieurs configurations possibles. Ils en ont conclu que le cristal doit posséder le même nombre d'hélices orientées gauche (left handed LH) et droite (right handed RH). Cette constatation est en accord avec des calculs énergétiques réalisés par Farmer et Eby [128]. Clark [129] a également mené une étude par diffraction de rayons X pour décrire la conformation en phase II (273K) et IV (298K). Les paramètres de la cellule unité définie par Clark sont en accord avec celles de Weeks *et al* [119] et Farmer *et al* [128] (tableau 4.16).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	hélice
Bunn et Howells	9.644	5.54	33.6 (26C)	90°	90°	89.2°	26/13
Weeks <i>et al</i> [119]	9.649	5.648	16.9 (13C)	90°	90°	90°	13/6
Farmer <i>et al</i> [128]	9.60	5.62	70.2 (54C)	90°	90°	91.4°	54/25
Clark [129]	9.750	5.59	16.9 (13C)	90°	90°	89.3°	13/6

FIG. 4.16 – Cellule unité comparée du PTFE en phase II d'après Bunn et Howells, Weeks *et al* [119], Farmer et Eby [128], et Clark [129]

Nous utilisons les données de Weeks *et al.* Ces données sont clairement établies. D'après Weeks *et al.*, la cellule est orthorhombique ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), avec $a=9.649 \text{ \AA}$, $b=5.648 \text{ \AA}$, $c(\text{axe de l'hélice})=16.9 \text{ \AA}$. Elle n'est pas décrite par un groupe d'espace [129].

Weeks *et al* ont déterminé les coordonnées cylindriques des atomes de fluor et de carbone, ainsi que le décalage des hélices entre elles (figure 4.18). Par rapport au centre de l'hélice, le rayon du carbone a été fixé à $r_C = 0.406 \text{ \AA}$, et celui du fluor à $r_F = 1.600 \text{ \AA}$. Les hélices sont en configuration 13/6, donc le pas de l'hélice vaut $16.9/6 = 2.817 \text{ \AA}$.

Pour déterminer l'ensemble des coordonnées atomiques de la cellule unité, nous construisons tout d'abord l'hélice 1 pour ensuite la translater et créer les hélices 2, 3, 4, 5, 6 et 7 (figure 4.18) d'après les données de Weeks *et al.* Les grandeurs r_C , θ_{C_n} , z_{C_n} sont les coordonnées cylindriques de l'atome de carbone d'indice n , noté C_n . Les grandeurs r_F , $\theta_{F_{n\pm}}$, $z_{F_{n\pm}}$ sont les coordonnées cylindriques de l'atome de fluor relié à l'atome C_n correspondant. Les fluors associés sont alors définis par $F_{n\pm}$ selon qu'on ajoute ou qu'on retranche 0.090 \AA à z_{C_n} . Ces grandeurs sont données par :

	$r \text{ (\AA)}$	$\theta \text{ (deg)}$	$z \text{ (\AA)}$
C_n	0.406	$\theta_{dec} + 360 \cdot n \cdot \frac{6}{13}$	$z_{dec} + 2.817 \cdot n \cdot \frac{6}{13}$
F_{n+}	1.600	$\theta_{C_n} - 42$	$z_{C_n} + 0.090$
F_{n-}	1.600	$\theta_{C_n} + 42$	$z_{C_n} - 0.090$

FIG. 4.17 – Construction des hélices pour le PTFE en phase II d'après les données de Weeks *et al* [119]

θ_{dec} et z_{dec} représentent le décalage du premier carbone de chaque hélice par rapport à l'hélice 1 prise comme référence. Les valeurs sont données sur la figure 4.18.

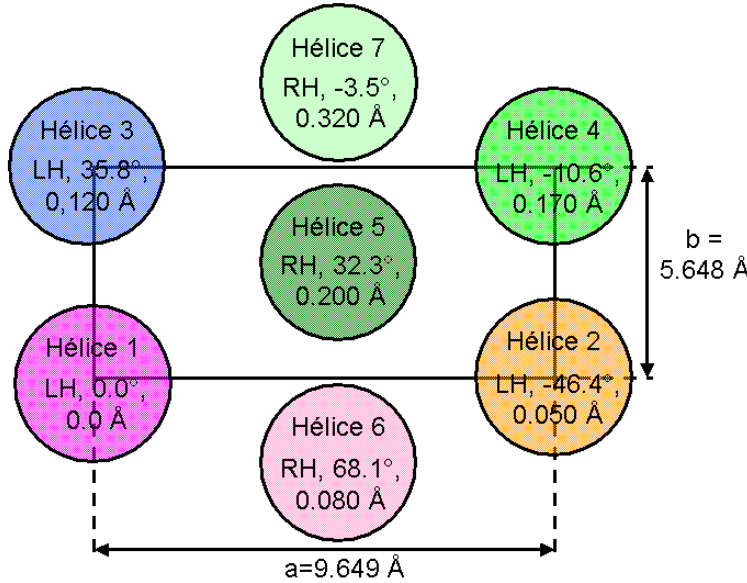


FIG. 4.18 – Configuration du polytétrafluoroéthylène en phase II (273K), d'après Weeks *et al* [119]. A chaque hélice est associée : son orientation (RH ou LH), θ_{dec} et z_{dec}

4.3.2 Étude d'un champ de forces approprié pour le PTFE

Choix du champ de forces optimisé

Nous avons décrit plusieurs champs de forces issus de la littérature sur les alcanes perfluorés. Ils ont été développés pour simuler de petites oligomères du PTFE et pourraient à ce titre être étendus à la simulation du PTFE. Les longueurs de liaisons CC, CF (tableau 4.82) et le potentiel des angles CCC, FCC et FCF (tableau 4.5) sont issus du champ de forces de Borodin *et al* [120]. Nous avons décrits le potentiel de torsion de l'angle CCCC (tableau 4.8) à l'aide des calculs de Borodin *et al.* Les charges ont été calculées par méthode *ab initio*. Ils restent à déterminer les paramètres de Van der Waals (V_1 à V_7) les mieux adaptés à la simulation du PTFE.

Processus de simulation

Le critère de comparaison pour étudier les potentiels de Van der Waals V_1 à V_7 est la masse volumique de la phase cristalline du PTFE à 273 K, expérimentalement égale à 2344 kg.m^{-3} . Cette valeur a été obtenue par diffraction d'électrons, pour un PTFE à 90% cristallin [119]. Nous choisissons le champ de forces qui conserve cette masse volumique pour une simulation dans l'ensemble isotherme, isobare : N,P,T.

La cellule unité proposée par Weeks *et al* [119] est trop petite pour être soumise à un calcul de dynamique moléculaire. Les longueurs des côtés a et b sont trop faibles. Pour le calcul des potentiels non liés, il faut introduire une sphère de troncature. Si le rayon de cette sphère est plus grand que la demi largeur de la boîte, les atomes vont subir des interactions avec leur propre image. Le rayon de la sphère de troncature étant de l'ordre de 8 Å, il faut donc une boîte de simulation d'au moins 8 Å de côté. La boîte de simulation A, utilisée pour modéliser la phase II et évaluer les différents paramètres de Van der Waals, est définie par le tableau 4.19.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	ρ à 273K	Atomes
19.298	33.888	16.900	90°	90°	90°	2344 kg.m^{-3}	936

FIG. 4.19 – Boîte de simulation A du PTFE en phase II (ρ : masse volumique), d'après Weeks *et al* [119]

Toutes les simulations s'effectuent avec un pas de temps de 1 fs. La première étape de simulation est la minimisation énergétique (température nulle) à volume constant (EM-V) durant 5 ps. La deuxième étape consiste à se placer à la température de simulation : $T = 273\text{K}$ et à lancer un calcul dans l'ensemble canonique (volume et température constants : N,V,T) durant 40 ps. La dernière étape relâche la contrainte de volume constant et permet de faire évoluer le système à pression et température constantes dans l'ensemble isotherme-isobare (N,P,T) durant quelques centaines de ps. Les données sont stockées toutes les 0.5 ps. La moyenne temporelle de chaque grandeur s'effectue à l'équilibre donc lorsque l'énergie totale atteint un plateau. Les moyennes seront effectuées sur environ 250 ps.

Le calcul du potentiel électrostatique est réalisé grâce à la sommation d'Ewald (annexe B : Principes de la DM, p.187). Les paramètres d'Ewald pour la boîte de simulation A sont : $\alpha = 0.45 \text{ Å}^{-1}$, $R_c = 8 \text{ Å}$, $K_{max} = 12$. Le rayon de coupure est identique pour les interactions de Van der Waals, soit 8 Å.

Nous comparons la masse volumique simulée et expérimentale. L'erreur entre simulation et expérience est calculée par :

$$\text{erreur}(\%) = \frac{\rho_{exp} - \rho_{sim}}{\rho_{exp}} \cdot 100 \quad (4.8)$$

Paramètres de Van der Waals	$\rho(\text{kg.m}^{-3})$	erreur (%)
V_1 [121]	2290 ± 5	-2.3
V_2 [112]	2305 ± 5	-1.7
V_3 [20]	2210 ± 5	-5.7
V_4 [123]	2630 ± 10	+12.2
V_5 [132]	2305 ± 5	-1.7
V_6 [120]	2310 ± 10	-1.45
V_7 [116]	2355 ± 5	+0.5

FIG. 4.20 – Masse volumique simulée pour le PTFE à 273K, boîte de simulation A, ensemble canonique, selon les paramètres de Van der Waals V_1 à V_7 . Comparaison avec la masse volumique à 273K : $\rho_{exp} = 2344 \text{ kg.m}^{-3}$

Les paramètres V_6 et V_7 donnent les valeurs de masse volumique les plus proches des valeurs expérimentales. Dans les deux cas, le potentiel de Van der Waals est du type Buckingham. Or nous nous intéressons préférentiellement à un potentiel de type Lennard-Jones.

Nous allons donc optimiser les paramètres V_1 , V_2 , V_3 , V_4 ou V_5 , pour lesquels les écarts à la masse volumique expérimentale varient de 2% (V_1 , V_2 , V_5) à 12% (V_4).

Nous agissons sur la valeur des rayons de Van der Waals pour chaque potentiel. Les paramètres σ_{ij} sont multipliés par un coefficient k dans le but diminuer l'erreur par rapport à la valeur expérimentale. Le coefficient k vaut 0.98 pour les paramètres V_1 , 0.985 pour V_2 , 0.945 pour V_3 , 1.12 pour V_4 , 0.985 pour V_5 . Les paramètres ϵ_{ij} restent inchangés. Les nouveaux potentiels ainsi définis sont notés respectivement V_1' , V_2' , V_3' , V_4' , V_5' . Ces champs de forces sont testés en appliquant le processus de simulation précédent à la boîte de simulation A. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.21. L'erreur la plus faible est obtenue dans le cas des paramètres V_4' , c'est à dire les paramètres σ_{ij} de V_4 multipliés par 1.12.

Paramètres de Van der Waals	$\rho(\text{kg.m}^{-3})$	erreur (%)
V_1'	2342 ± 10	-0.1
V_2'	2323 ± 4	-0.9
V_3'	2290 ± 6	-2.3
V_4'	2344 ± 9	0
V_5'	2337 ± 4	-0.3

FIG. 4.21 – Masse volumique simulée pour le PTFE à 273K, boîte de simulation A, ensemble canonique, selon les paramètres de Van der Waals V_1' à V_5' . Comparaison avec la masse volumique à 273K : $\rho_{exp} = 2344 \text{ kg.m}^{-3}$

Le champ de forces optimisé, nommé CF_{PTFE} , est donc décrit par les tableaux 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26.

Type	b_0 (Å)
C-C	1.5725
C-F	1.3510

FIG. 4.22 – Paramètres des liaisons covalentes CC et CF, d'après Borodin et al [120]

Type	θ_0 (deg)	k_θ (kJ.mol $^{-1}$)
C-C-C	115.55	825.51
F-C-C	109.46	847.14
F-C-F	110.13	1139.07

FIG. 4.23 – Paramètres des angles covalents CCC, FCC et FCF, d'après Borodin et al [120]

C_m	en J.mol $^{-1}$
C_0	7378.74
C_1	882.61
C_2	-2966.92
C_3	30778.76
C_4	-21508.69
C_5	-61458.78
C_6	46894.27

FIG. 4.24 – Coefficients C_m pour le potentiel de torsion de l'angle CCCC, d'après Borodin et al [120] et Cui et al [117]

Atome	Charge
C	0.168
F	-0.084

FIG. 4.25 – Charges partielles des C et F du PTFE (calcul de chimie quantique, base B3LYP/6-31G**)

Type	σ (Å)	$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)
CC	3.394	53.9
FF	2.934	54.9

FIG. 4.26 – Paramètres de Van der Waals V_4' , d'après le champs de forces générique TRIPOS [123]

Le champ de forces CF_{PTFE} est testé sur la phase cristalline du PTFE. Les résultats obtenus par simulation doivent être le plus proche possible des données expérimentales.

Conservation de la conformation hélice et paramètres de la cellule unité

Le champ de forces optimisé CF_{PTFE} a été appliqué sur la boîte de simulation A. Les configurations sont stockées toutes les 5 ps. A l'équilibre nous déterminons les valeurs moyennes des angles CCC, CCF, FCF et CCCC. Les valeurs nommées « expérience » sont les grandeurs obtenues par le calcul des angles dans la configuration initiale. Les valeurs notées « modèle » sont les grandeurs moyennes calculées dans l'ensemble isotherme-isobare. Le tableau 4.27 permet de comparer les valeurs simulées et expérimentales. Soit une distribution d'angle θ_i notée $\rho(\theta_i)$, l'écart type σ est calculé par l'équation :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i \rho(\theta_i) \cdot (\theta_i - \theta_m)^2}{\sum_i \rho(\theta_i)}} \quad (4.9) \quad \begin{array}{ll} \text{Avec :} & \\ \rho(\theta_i) & \text{Densité de probabilité de l'angle } i \\ \theta_m & \text{Valeur moyenne de l'angle considéré} \end{array}$$

Type d'angle	θ_{sim} (deg)	σ	θ_{exp} (deg)
C-C-C	115.8	2.3	114.6
F-C-C	107.9	2.7	108.4
F-C-F	109.3	2.5	108.5
Type de torsion	τ_{sim} (deg)	σ	τ_{exp} (deg)
C-C-C-C	16.4	6.2	16.5

FIG. 4.27 – Comparaison des angles covalents et de torsion simulés et expérimentaux, pour la phase cristalline du PTFE à 273K, boîte de simulation A

Les angles covalents sont conservés par le champ de forces CF_{PTFE} . Il est d'ailleurs intéressant de noter l'ouverture de l'angle CCC. Les liaisons d'un carbone tétraèdre forment par géométrie un angle de 109.5° , inférieur de 5° à la valeur expérimentale déterminée pour cet angle. Cette tendance à se déformer caractérise des interactions répulsives entre deux atomes de carbone séparés par deux liaisons, et plus probablement entre les atomes de fluor liés à ces carbones. La figure 4.28 représente les interactions 1-5 probablement à l'origine de l'ouverture de l'angle CCC.

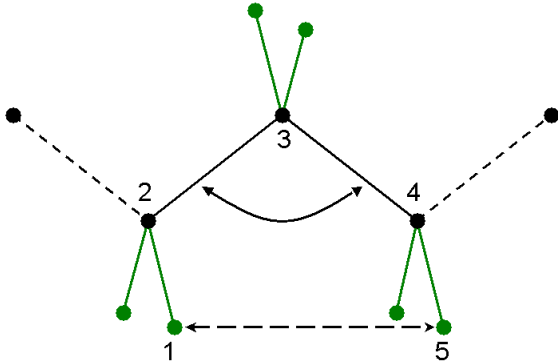


FIG. 4.28 – Ouverture de l'angle CCC due aux interactions 1-5 entre les atomes de fluor (atomes de carbone en noir, atomes de fluor en vert)

D'après Bunn et Howells ces interactions 1-5 sont à l'origine de la conformation hélice pour la phase cristalline du polymère PTFE. L'angle de torsion CCCC caractérise cette conformation en hélice. Il est également semblable entre simulation et expérience. La distribution de l'angle de torsion CCCC est représentée sur la figure 4.29. Cette distribution peut être modélisée par une double gaussienne.

L'élargissement des pics (écart type par rapport à la moyenne : $\sigma = 6.2^\circ$) est bien visible autour des valeurs $+16.4^\circ$ et -16.4° . Cet élargissement peut traduire des imperfections dans les hélices. Farmer et Eby [128] ou Holt et Farmer [124, 125] ont en effet montré qu'il existait des défauts et des inversions d'hélice dans la structure cristalline. Les hélices ont tendance à se déformer et à se placer en conformation trans avec l'augmentation de température. Les deux pics sont dus au fait que les hélices tournent dans des sens opposés. Ces deux pics ont une même aire, ce qui prouve que les proportions d'hélices gauche et droite restent identiques.

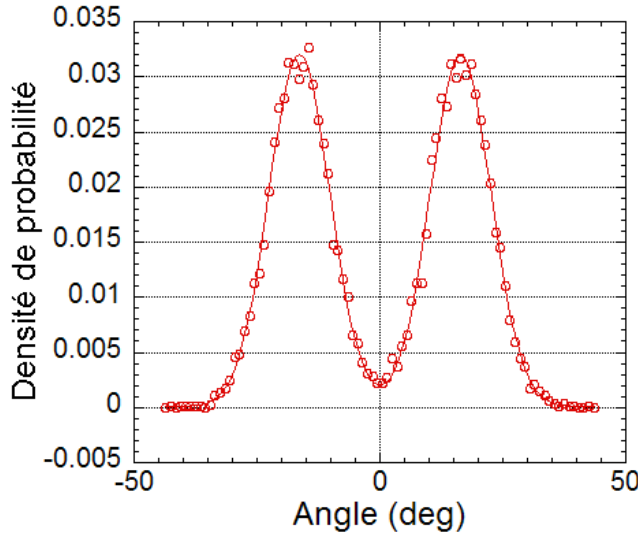


FIG. 4.29 – Distribution de l'angle de torsion CCCC pour la phase cristalline du PTFE à 273K, boîte de simulation A. Modélisation des points obtenus par simulation par une double gaussienne de centres -16.37° et 16.43° et de largeurs respectives 8.75° et 8.77° .

Le tableau 4.30 représente les paramètres de la boîte de simulation obtenus à l'équilibre à $T = 273\text{K}$. Ces paramètres sont comparés à ceux donnés par Weeks *et al* [119].

FIG. 4.30 – Comparaison des paramètres simulés et expérimentaux de la boîte de simulation A

	Simulation	Expérience
a (Å)	18.63 ± 0.01	19.298
b (Å)	34.43 ± 0.01	33.888
c (Å)	17.23 ± 0.00	16.900
α (°)	89.92 ± 0.06	90
β (°)	90.06 ± 0.07	90
γ (°)	90.18 ± 0.02	90

La boîte reste orthorhombique et les grandeurs a, b et c sont pratiquement constantes, la déformation maximale étant de 3.5% (paramètre a). Ainsi le champ de forces optimisé CF_{PTFE} conserve la forme de la boîte.

La masse volumique simulée est identique à la valeur expérimentale, ce qui valide le champ de forces (tableau 4.31).

	Simulation	Expérience
ρ (kg.m^{-3})	2344.7 ± 0.8	2344

FIG. 4.31 – Comparaison de la masse volumique à 273K, boîte de simulation A

La boîte de simulation A a permis d'effectuer des tests rapides afin de déterminer le champ de forces qui conserve la masse volumique de la phase cristalline du PTFE à 273K. Ce champ de forces CF_{PTFE} conserve la conformation hélice et les paramètres de la cellule unité. Il faut maintenant vérifier que ce champ de forces permet de retrouver d'autres grandeurs physiques du PTFE.

4.3.3 Simulation de la phase cristalline avec le champ de forces optimisé

Processus de simulation

Pour obtenir des valeurs plus précises, il faut pouvoir réaliser des moyennes statistiques sur un plus grand nombre d'atomes. La taille de la boîte doit être augmentée, ce qui rallonge les temps de calcul. Pour ne pas avoir des temps trop longs, le calcul est mené de manière parallèle sur des centres de calculs puissants (l'IDRIS (Orsay) et le CINES (Montpellier)). La boîte de simulation est découpée en 8, en divisant par deux chaque côté de la boîte. Un processeur est attribué à chacune des petites boîtes, chaque processeur étant en interaction avec les autres. Il faut donc cette fois que la boîte de simulation soit au moins de 40 Å de côté. La boîte de simulation B (tableau 4.32) contient $6 \times 12 \times 3$ unités de la cellule orthorhombique du PTFE, soit 144 molécules (16848 atomes).

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	ρ à 273K	Atomes
57.894	67.776	50.7	90°	90°	90°	2344 kg.m ⁻³ -3	16848

FIG. 4.32 – Boîte de simulation B du PTFE en phase II (ρ : masse volumique), d'après Weeks et al [119]

Le pas de temps est optimisé afin de diminuer la durée du calcul. Plus le pas de temps Δ_t est élevé, moins il faudra de nombre de pas n pour parvenir à un temps de simulation donné t_{sim} , puisque : $t_{sim} = n \cdot \Delta_t$. Cependant le pas de temps ne peut pas dépasser la période minimale de vibrations des molécules, afin d'assurer la stabilité de la simulation.

La technique admise pour optimiser le pas de temps est de comparer les fluctuations de l'énergie totale avec les fluctuations de l'énergie potentielle. La différence ne doit pas dépasser une certaine valeur, ici prise arbitrairement égale à 1.5% de l'énergie totale. Nous réalisons 5 simulations dans l'ensemble microcanonique (volume et énergie constants : N,V,E), pour un pas de 0.5 ; 1 ; 2 ; 2.5 et 4 fs, avec un nombre de pas respectivement de 2000 ; 1000 ; 500 ; 400 et 250 pas, afin d'avoir un même temps total de simulation (1ps). Les résultats sont reportés dans le tableau 4.33. Le pas de temps choisi pour l'ensemble de la simulation sera : 2 fs.

Δ_t (fs)	0.5	1	2	2.5	4
fluctuations (%)	0.8	0.81	1.15	1.61	4.38

FIG. 4.33 – Optimisation du pas de temps

La simulation de la phase cristalline du PTFE débute par une minimisation énergétique à volume constant (EM-V) durant 5 ps. La boîte de simulation est ensuite thermalisée à T=273K dans l'ensemble canonique (NVT) durant 40 ps, puis dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT) durant quelques centaines de ps. La taille de la boîte de simulation B diffère par rapport à la boîte de simulation A. Il convient alors de changer les paramètres d'Ewald pour maintenir la convergence du potentiel électrostatique. Ces paramètres d'Ewald B sont donnés par : $\alpha = 0.29 \text{ Å}^{-1}$, $R_c = 10 \text{ Å}$, $K_{max} = 14$.

Discussion de la conformation en hélice

De la même manière que précédemment, nous comparons les valeurs des angles CCC, CCF, FCF et CCCC entre simulation et expérience.

Type d'angle	θ_{sim} (deg)	σ	θ_{exp} (deg)
C-C-C	115.8	2.4	114.6
F-C-C	107.9	2.7	108.4
F-C-F	109.3	2.5	108.5
Type de torsion	τ_{sim} (deg)	σ	τ_{exp} (deg)
C-C-C-C	± 16.4	6.3	± 16.5

FIG. 4.34 – Comparaison des angles covalents et de torsion simulés et expérimentaux, pour la phase cristalline du PTFE à 273K, boîte de simulation B

Comme attendu, la différence reste faible. L'angle CCC est ouvert et la conformation hélice (caractérisée par l'angle de torsion CCCC) est maintenue. La distribution de l'angle de torsion CCCC est identique à celle obtenue sur la figure 4.29. La conformation de la molécule est bien conservée par le champ de forces CF_{PTFE} appliqué à la boîte de simulation B.

Paramètres de la cellule unité

Le tableau 4.35 montre que la boîte de simulation B est conservée après dynamique moléculaire avec le champs de forces CF_{PTFE} . La variation maximale est de 3% (paramètre a).

	Simulation	Expérience
a (Å)	56.04 \pm 0.00	57.894
b (Å)	68.42 \pm 0.00	67.776
c (Å)	51.68 \pm 0.00	50.7
α (°)	89.97 \pm 0.00	90
β (°)	90.07 \pm 0.01	90
γ (°)	90.62 \pm 0.00	90

FIG. 4.35 – Comparaison des paramètres simulés et expérimentaux de la boîte de simulation B

Masse volumique simulée à 273 K

La masse volumique simulée est égale à la valeur expérimentale à 0.5% prêt, d'après les valeurs du tableau 4.36.

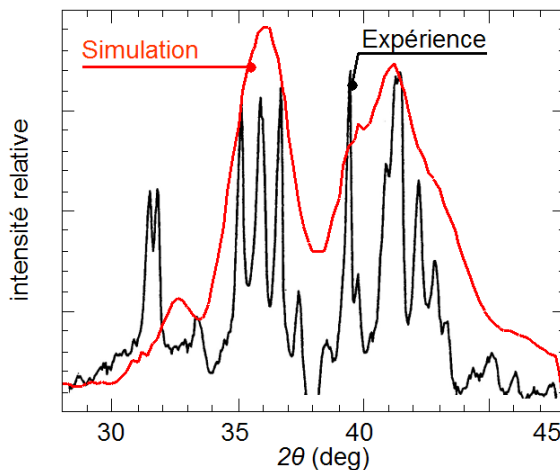
	Simulation	Expérience
ρ (kg.m ⁻³)	2353.0 \pm 1.3	2344

FIG. 4.36 – Comparaison de la masse volumique à 273K, boîte de simulation B

Le champ de forces CF_{PTFE} , appliqué à la boîte de simulation B, conserve la masse volumique du PTFE à 273K, la conformation en hélice des chaînes et la forme de la boîte.

Diffractogramme simulé à 273 K

Pour comparer la structure cristalline simulée à la structure expérimentale, nous utilisons le spectre de diffractions X. Le logiciel « Discus » [135, 136] est capable de calculer un tel spectre à partir des coordonnées atomiques d'une structure définie. Les configurations obtenues à l'équilibre sont utilisées pour calculer le diffractogramme lié à la structure simulée. Nous comparons ensuite ce spectre simulé au spectre de rayons X expérimental [119] (T=273K), sur la figure 4.37.



- La bosse centrée en $2\theta = 36^\circ$ sur le spectre simulé est due aux 3 pics à 35.2° , 36.2° et 37° sur le spectre expérimental. L'épaule observé vers 37.5° est expliqué par le pic de faible intensité autour de cet angle.
- La bosse située autour de $2\theta = 41^\circ$ correspond au pic à 41.5° élargi. Les épaulements de chaque côté de la bosse sont dus aux pics à 39.5° et 42.5° .
- En revanche la bosse centrée en 32.5° ne se retrouve pas sur le spectre expérimental. Ce serait probablement un décalage du double pic observé à 31.5° .

FIG. 4.37 – Comparaison du diffractogramme simulé (en rouge) et expérimental (en noir) à 273K

Le diffractogramme simulé est d'autant plus précis que la taille de la boîte de simulation est importante. La boîte de simulation B est large (côté ~ 50 Å). Malgré cela, nous pouvons constater sur le spectre simulé un élargissement et une superposition des pics de diffraction. L'accord entre spectre simulé et expérimental sur la position des pics est bon. Le champs de forces CF_{PTFE} conserve bien la structure de la phase II du PTFE.

Conclusion : résultats de la simulation du PTFE en phase cristalline (II)

Le champ de forces conserve la masse volumique à 273 K . Les valeurs simulées sont 2344.7 ± 0.8 kg.m^{-3} pour la boîte de simulation A et 2353.0 ± 1.3 kg.m^{-3} pour la boîte de simulation B, comparées à une valeur expérimentale de 2344.0 kg.m^{-3} . Il semble donc que l'erreur augmente légèrement lorsque la taille de la boîte de simulation augmente. Cependant l'erreur sur la masse volumique est au maximum de 0.5%, ce qui reste excellent.

La conformation en hélice et la forme de la boîte de simulation sont également conservées dans les deux cas. De plus la simulation du diffractogramme X, effectué sur la boîte de simulation B, montre un bon accord entre simulation et expérience.

Après avoir travaillé sur la phase cristalline du PTFE, le champ de forces est soumis à un test sur la phase amorphe. Nous cherchons en particulier à regarder si nous retrouvons la température de transition vitreuse du polymère.

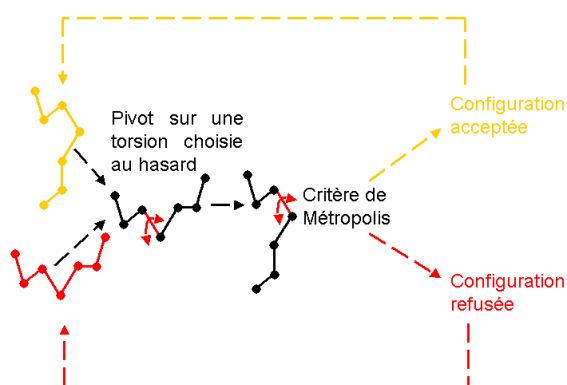
4.4 Étude de la phase amorphe du PTFE

4.4.1 Construction par méthode hybride PMC/DM

Le pivot de Monte-Carlo (PMC)

Simuler la phase amorphe d'un polymère est coûteux en temps de calcul. Les temps de relaxation des chaînes sont de l'ordre de la seconde pour la plupart des polymères [137] alors que l'ordre de grandeur d'un temps de simulation en dynamique moléculaire est la nanoseconde. Il est donc nécessaire d'employer une autre technique de simulation pour l'étude de la phase amorphe du PTFE, afin de diminuer le temps de calcul consacré à la relaxation du polymère.

Plusieurs algorithmes ont été développés dans le but de diminuer le temps de calcul : "reptation moves" [138], "configuration bias algorithms" [139] ou "concerted rotation algorithms" [140]. La technique la plus rapide (d'après [141]) est "reptation moves", décrite par Vacatello *et al* [138]. Cette technique consiste à couper artificiellement une liaison à l'extrémité de la chaîne et à la déplacer à l'autre extrémité. Cependant un tel algorithme peut changer la nature de la molécule dès que celle ci se complique. Cette technique se limite donc aux chaînes simples. Pour des chaînes plus complexes, il existe l'algorithme dit du pivot de Monte-Carlo [142]. Une partie de la molécule subit une rotation aléatoire par rapport à l'autre, autour de la liaison reliant les deux parties. Pour chaque variation, le logiciel calcule l'énergie totale de la molécule et la compare à la configuration précédente, en utilisant le critère de Métropolis pour conserver ou rejeter la nouvelle configuration (figure 4.38).



Soient F_a , l'énergie de l'ancienne configuration et F_n , l'énergie de la nouvelle configuration : $\Delta F = F_n - F_a$. Le critère de Métropolis indique que, si $\exp(-\frac{\Delta F}{k_B T}) > R_n$, avec R_n : nombre aléatoire tel que : $0 \leq R_n < 1$, alors la nouvelle configuration est acceptée. Sinon, l'ancienne configuration est conservée. L'opération est répétée un grand nombre de fois afin de balayer le maximum de configurations possibles.

FIG. 4.38 – Principe du Pivot de Monte-Carlo

Il existe une limite au pivot de Monte-Carlo dans le cas des phases denses, pour lesquelles les interactions dues aux autres chaînes bloquent les rotations si la partie de la chaîne qui a tourné se retrouve dans un volume exclu.

Pour éviter cela, il est possible d'utiliser l'algorithme "bridging", développé par Pant et Theodorou [143]. Cependant nous retrouvons les limitations du "reptation moves" pour des longues chaînes.

Auhl *et al* [141] ont développé leur propre technique. Ils ont choisi de générer un ensemble de chaînes placées aléatoirement dans une boîte de simulation. Ils ont alors introduit le volume exclu à l'aide d'un potentiel en cosinus qui permet de passer ensuite au potentiel de Lennard-Jones sans faire diverger le calcul. Brown *et al* [144] ont montré que cet algorithme déforme les chaînes et doit donc être adaptée.

Nous utilisons une autre technique connue sous le nom de *méthode hybride PMC/DM*. Cette technique a été développée par Neyertz et Brown [145]. Elle est basée sur le pivot de Monte Carlo [146], couplé à la dynamique moléculaire. Elle a déjà été utilisée avec succès pour l'étude de la phase amorphe du poly(éthylène oxyde) (PEO) [147].

Principe de la méthode hybride PMC/DM

Cette technique utilise la dynamique moléculaire en intercalant après un certain nombre de pas des étapes du type pivot de Monte-Carlo. Dès que la molécule passe dans une nouvelle configuration, il se pose le problème du volume exclu. Pour éviter cet écueil, Neyertz et Brown [145] propose d'utiliser l'*hypothèse de Flory* [148], résumée par la figure 4.39.

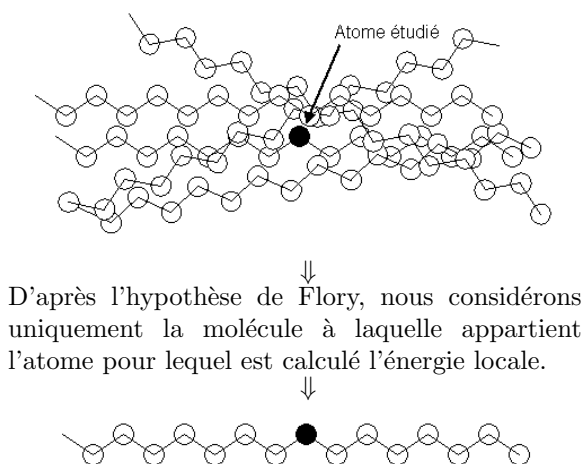


FIG. 4.39 – Principe de l'hypothèse de Flory

Dans le cas d'un polymère dans l'état fondu, Flory [148] a montré que, pour calculer la différence d'énergie entre deux configurations, il suffit de sommer un nombre restreint d'interactions. Pour un atome donné, le potentiel appliqué à cet atome sera la somme des interactions sur un certain nombre d'atomes voisins de l'atome étudié.

Le volume auparavant exclu n'entre plus en jeu dans le calcul. Cette hypothèse peut être expliquée par le fait que les interactions entre un atome et son environnement sont dues principalement aux atomes voisins. Les interactions dues aux atomes lointains vont être écrantées par les interactions à courte distance.

Cette hypothèse de Flory est aussi nommée : "l'approximation d'énergie locale". En effet l'énergie est calculée au voisinage de l'atome étudié. Pour quantifier ce voisinage, nous choisissons le nombre de liaisons séparant l'atome étudié du dernier atome pris en compte dans le calcul du potentiel appliqué à l'atome étudié. Ce nombre se nomme : *NBICUT*. La figure 4.40 représente un *NBICUT* égal à 4.

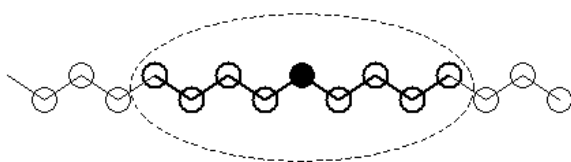


FIG. 4.40 – Atomes pris en compte pour *NBICUT*=4. Atome étudié : cercle plein noir, atomes pris en compte : cercle vide surligné.

Recherche du NBICUT

Avant de travailler avec l'hypothèse de Flory, il faut la valider dans le cas du polymère étudié. Pour cela, nous simulons les configurations en phase amorphe de petits oligomères du PTFE par la méthode hybride PMC/DM. Les configurations obtenues sont ensuite comparées à celles déterminées par dynamique moléculaire.

Les grandeurs caractéristiques utilisées pour comparer deux configurations sont :

- *Le pourcentage d'angle de torsion CCCC en position "trans" : %trans.* La configuration des atomes CCCC est dite "trans" lorsque l'angle de torsion formé par les 4 atomes est compris entre -60° et $+60^\circ$.
- *La valeur moyenne du carré du rayon de giration : $\langle S^2 \rangle$.* Le carré du rayon de giration est la somme sur l'ensemble des atomes du système du carré des distances entre le centre de masse r_{com} et chaque atome r_i , le tout divisé par le nombre total d'atomes N_t :

$$\langle S^2 \rangle = \frac{\langle \sum_{i=1}^{N_t} (r_i - r_{com})^2 \rangle_{temps}}{N_t} \quad (4.10)$$

- *La valeur moyenne du carré de la distance entre les 2 extrémités de la molécule : $\langle R^2 \rangle$.* Soient r_1 et r_{n_b} (n_b : nombre de liaisons du squelette) les 2 extrémités de la molécule, le carré moyen de la distance entre ces extrémités est donnée par :

$$\langle R^2 \rangle = \langle (r_1 - r_{n_b})^2 \rangle_{temps} \quad (4.11)$$

Ces valeurs sont moyennées sur la durée totale de la simulation $\langle \rangle_{temps}$, lorsque les molécules sont décorréliées de leur configuration initiale.

Le temps de décorrélation est le temps qu'il faut à la molécule pour parvenir à une configuration indépendante de sa configuration initiale.

Soit $\vec{R}(t)$ le vecteur reliant les deux extrémités de la molécule : $\vec{R}(t) = r_1(t) - r_{n_b}(t)$, le temps de décorrélation est défini comme le temps au bout duquel la fonction $C_R(\Delta t)$ (équation 4.12) s'annule.

$$C_R(\Delta t) = \frac{\langle (\vec{R}(t) \cdot \vec{R}(t + \Delta t)) \rangle - \langle \vec{R}^2 \rangle_{temps}^2}{\langle \vec{R}^4 \rangle_{temps} - \langle \vec{R}^2 \rangle_{temps}^2} \quad (4.12)$$

Il peut aussi être considéré comme le temps au bout duquel la fonction $C_{Rscalair}(\Delta t)$ (équation 4.13) s'annule.

$$C_{Rscalair}(\Delta t) = \frac{\langle (\vec{R}(t) \cdot \vec{R}(t + \Delta t)) \rangle - \langle \vec{R}^2 \rangle_{temps}}{\langle \vec{R}^2 \rangle_{temps} - \langle \vec{R}^2 \rangle_{temps}} \quad (4.13)$$

La plupart du temps, ces deux temps sont différents. Le plus cohérent est alors de prendre le temps maximal comme temps de décorrélation. Le graphique caractéristique du temps de décorrélation est représenté sur la figure 4.41.

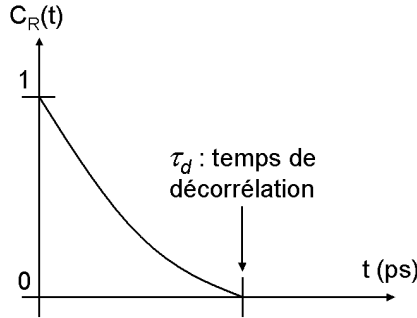


FIG. 4.41 – Graphique caractéristique du temps de décorrélation

Les grandeurs %trans, $\langle S^2 \rangle$ et $\langle R^2 \rangle$ sont alors moyennées sur une durée allant de τ_d jusqu'à la fin de la simulation.

Les 4 molécules étudiées sont des oligomères du PTFE de 20, 30, 40 et 50 atomes de carbone.

D'après l'hypothèse de Flory, la simulation par méthode hybride est appliquée sur une unique molécule. La simulation est réalisée dans l'ensemble canonique NVT durant 5 ns.

La simulation par dynamique moléculaire est réalisée avec une boîte contenant 27 molécules. Elle se décompose en quatre phases :

- La minimisation énergétique à volume constant EM-V 5 ps (2500 pas à 2 fs.pas^{-1}) permet d'éloigner les atomes trop proches par construction.
- La méthode hybride PMC/DM est ensuite appliquée sur la boîte de 27 chaînes durant 100 ps afin d'avoir décorrélation des structures de départ ($T=800\text{K}$). Nous utilisons donc une technique vérifiée à posteriori.
- La configuration est une nouvelle fois minimisée avec un potentiel intermoléculaire totalement répulsif (Weeks-Chandler-Andersen). Ce potentiel répulsif éloigne les atomes qui pourraient se chevaucher à la fin de la méthode hybride. En effet si l'énergie est observée localement, deux chaînes (ou deux parties d'une longue chaîne) peuvent se recouvrir sans que le calcul diverge. En revanche lorsque le potentiel total est appliqué à l'ensemble de la molécule, les parties imbriquées donnent de très hautes énergies qui peuvent faire diverger le calcul.
- A la fin de cette étape (typiquement de l'ordre de 20 ps), il est possible d'appliquer une dynamique moléculaire NpT durant 1ns avec le potentiel intermoléculaire constitué du potentiel de Van der Waals et du potentiel électrostatique. Il faut attendre que la structure soit décorrélée de toutes les opérations précédentes avant de calculer les grandeurs caractéristiques de la configuration de la molécule %trans, $\langle S^2 \rangle$ et $\langle R^2 \rangle$.

Dans les deux cas (simulation par méthode hybride ou par dynamique moléculaire), la température de simulation est supérieure à la température de fusion. Nous sommes ainsi certains d'être dans l'état fondu du PTFE et donc de tous les oligomères du PTFE.

Les valeurs de températures de fusion pour un perfluoroalcane à 6, 10, 16 et 20 carbones et de masse volumique pour 6 et 10 carbones sont données par Physical data of oligomers IV-4,5 [149]. Les valeurs de masse volumique pour 16 et 20 carbones sont déduites de la publication de Cui *et al* [117]. Ces données sont rassemblées dans le tableau 4.42.

N_C	T_f (K)	ρ (kg.m^{-3})
6	191	1699.5 (293K)
10	309	1770 (318K)
16	402	1600 (450K)
20	438	1000 (600K)

FIG. 4.42 – Températures de fusion T_f et masses volumiques ρ de petits perfluoroalcane. N_C représente le nombre de carbones du squelette [149], [117]

Une fois vérifiée, l'hypothèse de Flory va permettre de calculer rapidement la configuration du polymère PTFE en phase amorphe. La température de fusion du PTFE est de 609K. La température de simulation choisie est alors $T = 800\text{K}$.

Les tableau 4.43 et tableau 4.44 permettent de comparer les valeurs déterminées par méthode hybride et par dynamique moléculaire.

Molécule	NBICUT	τ_d (ps)	Intervalle de moyenne (ps)	%trans	$\langle S^2 \rangle$ (\AA^2)	$\langle R^2 \rangle$ (\AA^2)
C ₂₀ F ₄₂	4	50	60-1000	39.4(4.2)	30(3)	181(28)
	5	170	180-1000	43.8(5.1)	46(1)	359(17)
	6	280	300-1000	41.8(3.1)	43(1)	328(11)
C ₃₀ F ₆₂	4	110	120-1000	45.0(4.0)	40(6)	234(42)
	5	190	200-1000	42.6(2.6)	85(2)	673(35)
	6	90	100-1000	46.3(0.8)	81(3)	618(43)
C ₄₀ F ₈₂	4	90	100-1000	41.6(2.5)	62(4)	386(31)
	5	210	215-5000	47.7(1.8)	122(3)	907(37)
	6	360	370-5000	45.1(1.7)	128(3)	997(38)
C ₅₀ F ₁₀₂	4	110	110-1000	40.6(2.2)	74(3)	447(24)
	5	210	220-5000	47.4(1.5)	166(6)	1212(69)
	6	610	620-5000	46.0(2.0)	166(6)	1217(63)
C ₁₀₀ F ₂₀₂	4	130	135-1000	41.3(0.7)	107(9)	620(101)
	5	200	220-5000	48.8(0.4)	381(22)	2553(183)
	6	440	450-5000	47.1(0.4)	399(20)	2626(189)

FIG. 4.43 – Temps de décorrélation, pourcentage de conformation trans, carré moyen du rayon de giration et de la distance aux extrémités de différents oligomères du PTFE en phase amorphe ($T=800K$) par méthode hybride PMC/DM. L'erreur standard est donnée entre parenthèses.

Molécule	Nombre d'atomes	τ_d (ps)	Intervalle de moyenne (ps)	$\langle \rho \rangle$ (kg.m^{-3})	$\langle p \rangle$ (bar)	%trans	$\langle S^2 \rangle$ (\AA^2)	$\langle R^2 \rangle$ (\AA^2)
C ₂₀ F ₄₂	1674	460	455-1000	1575(3)	9(20)	44.9(0.9)	44(2)	344(4)
C ₃₀ F ₆₂	2484	3010	3100-10000	1636(2)	1(4)	46.8(0.3)	83(1)	653(8)
C ₄₀ F ₈₂	3294	3730	3750-9000	1667(3)	2(5)	47.1(0.3)	129(2)	1001(34)
C ₅₀ F ₁₀₂	4104	2300	2300-6500	1680(2)	3(5)	47.4(0.5)	176(3)	1323(21)

FIG. 4.44 – Temps de décorrélation, masse volumique moyenne, pression moyenne, pourcentage de conformation trans, carré moyen du rayon de giration et de la distance aux extrémités de différents oligomères du PTFE en phase amorphe ($T=800K$) par dynamique moléculaire. L'erreur standard est donnée entre parenthèses.

La distance aux extrémités divisée par la longueur totale du squelette de la chaîne donne le taux caractéristique C_{n_b} (équation 4.14).

$$C_{n_b} = \frac{\langle R^2 \rangle}{(n_b - 1) \cdot \langle l^2 \rangle} \quad (4.14)$$

Avec :

- n_b Nombre d'atomes du squelette
- $\langle l^2 \rangle$ Carré moyen de la distance entre 2 atomes du squelette
- $\langle R^2 \rangle$ Carré moyen de la distance aux extrémités
- $\langle l^2 \rangle = \langle CC^2 \rangle$

Ce taux caractéristique est souvent utilisé pour étudier la configuration d'une molécule. Ce taux en fonction de la taille du perfluoroalcane est représenté sur le graphique 4.45. Les courbes sont modélisées par l'équation suivante :

$$C_{n_b} = C_\infty - \frac{\lambda}{n_b} \quad (4.15) \quad \begin{array}{l} \text{Avec :} \\ \lambda \quad \text{Paramètre quelconque} \\ C_\infty \quad \text{Taux caractéristique pour une chaîne infinie} \end{array}$$

Nous calculons C_∞ dans chaque cas (tableau 4.46).

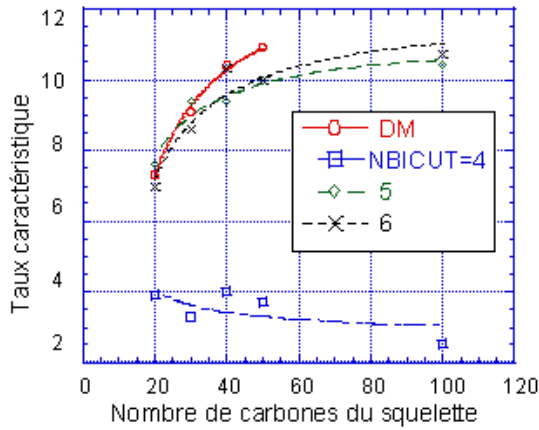


FIG. 4.45 – Taux caractéristique en fonction de la taille du perfluoroalcane. Les points sont obtenus par simulation

NBICUT	C_∞
4	2.8 (0.6)
5	11.3 (0.3)
6	12.0 (0.5)
DM	13.3 (0.2)

FIG. 4.46 – Taux caractéristique d'une chaîne infinie de PTFE à 800K. L'erreur est donnée entre parenthèses.

En comparant les valeurs déterminées par méthode hybride NBICUT=5 et 6 avec les résultats de dynamique moléculaire, nous pouvons constater que les valeurs de C_∞ sont équivalentes. Il en est de même pour les grandeurs %trans, $\langle S^2 \rangle$ et $\langle R^2 \rangle$. Il est moins coûteux en temps de calcul d'utiliser un NBICUT de 5, ce qui signifie qu'il suffira pour chaque atome de prendre simplement en compte les interactions avec ses 5 atomes voisins situés sur le squelette.

4.4.2 Simulation de la phase amorphe à 800K

Détermination de la taille de la boîte de simulation

Les simulations de DM à $T=800K$ ont été menées sur les oligomères à 20, 30, 40 et 50 atomes de carbone pour l'étude du NBICUT. Il est possible de déterminer la masse volumique à l'équilibre pour chaque molécule.

A température fixée, la masse volumique a la même loi de variation que le taux caractéristique :

$$\rho_{n_b} = \rho_\infty - \frac{\lambda}{n_b} \quad (4.16)$$

Avec :
 λ Paramètre quelconque
 ρ_∞ Masse volumique pour une chaîne infinie

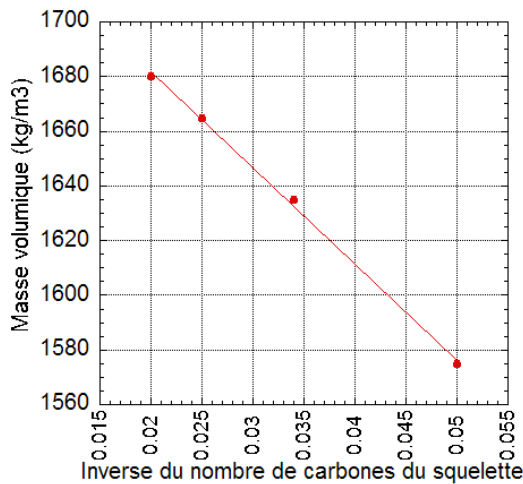


FIG. 4.47 – Masse volumique en fonction de l'inverse de la taille du perfluoroalcane. Les points sont obtenus par simulation

Le tracé de la masse volumique en fonction de l'inverse du nombre de carbones constituant le squelette (figure ci-contre) donne, par régression linéaire, $\rho_\infty = 1753.6 \pm 3.8 \text{ kg.m}^{-3}$. La molécule construite a un squelette de 1500 carbones. Nous prenons pour la masse volumique la valeur : $\rho_{1500C} = 1750 \text{ kg.m}^{-3}$. Pour parvenir à cette masse volumique, la boîte de simulation utilisée est cubique de côté 41.45 Å.

Processus de simulation

La structure initiale du PTFE en phase amorphe est construite à $T = 800\text{K} > T_f = 609\text{K}$, température pour laquelle le PTFE se situe en phase liquide donc totalement amorphe.

La molécule, de 4502 atomes (1500 carbones, 3002 fluors), est construite par l'intermédiaire du logiciel Alchemy. La méthode hybride est appliquée à cette molécule, en utilisant l'hypothèse de Flory [148], précédemment validée pour un NBICUT optimal de 5. Le calcul est lancé dans l'ensemble canonique durant 100 ps. La boîte est dimensionnée telle que sa masse volumique soit de 1750 kg.m^{-3} à 800 K. Les paramètres de la boîte de simulation notée C sont donnés par le tableau 4.48.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	ρ à 800K	Atomes
41.45	41.45	41.45	90°	90°	90°	1750 kg.m^{-3}	4502

FIG. 4.48 – Boîte de simulation C du PTFE en phase amorphe à $T=800\text{K}$



FIG. 4.49 – PTFE en phase amorphe $T=800\text{K}$ après relaxation NPT durant 1ns

Après décorrélation de la molécule, le potentiel total est introduit à volume constant EM-V durant 20 ps, en utilisant le potentiel de Weeks-Chandler-Andersen, purement répulsif, afin de ne pas faire diverger le calcul.

Le système total relaxe par dynamique moléculaire à NPT durant 1 ns avec le potentiel de Lennard-Jones et les interactions électrostatiques. Les paramètres d'Ewald sont : $\alpha = 0.257 \text{ Å}^{-1}$, $R_c = 8 \text{ Å}$, $K_{max} = 10$. La molécule ainsi obtenue est représentée sur la figure ci-contre.

Pour vérifier la reproductibilité des résultats, le protocole est lancé sur 9 boîtes de simulation C. Ces 9 simulations sont numérotées de 1 à 9.

Discussion de la conformation en hélice à 800K

D'après la littérature [119, 113], La conformation en hélice est bien définie pour la phase cristalline du PTFE. Cependant il n'existe que peu de données concernant la phase amorphe.

La dynamique moléculaire nous permet d'avoir une indication sur la configuration du polymère en phase amorphe. Cette étude est réalisée sur les 9 simulations. Les résultats sont identiques. Nous choisissons de présenter les résultats issus de la simulation 5.

Type d'angle	θ_{sim} (deg)
C-C-C	118.1
F-C-C	107.3
F-C-F	108.4

FIG. 4.50 – Valeurs moyennes des angles CCC, FCC et FCF simulés ($T=800\text{K}$)

Les valeurs des angles CCC, FCC et FCF à l'équilibre sont notées dans le tableau ci-contre.

L'angle CCC est ouvert, comme nous l'avons déjà constaté pour le PTFE cristallin. Il semble donc que les interactions de Van der Waals 1-5 décrites par Bunn et Howells [113] jouent toujours un rôle en phase amorphe. Cette hypothèse se confirme par l'étude de l'angle de torsion CCCC. La figure 4.52 représente la distribution de cet angle de torsion.

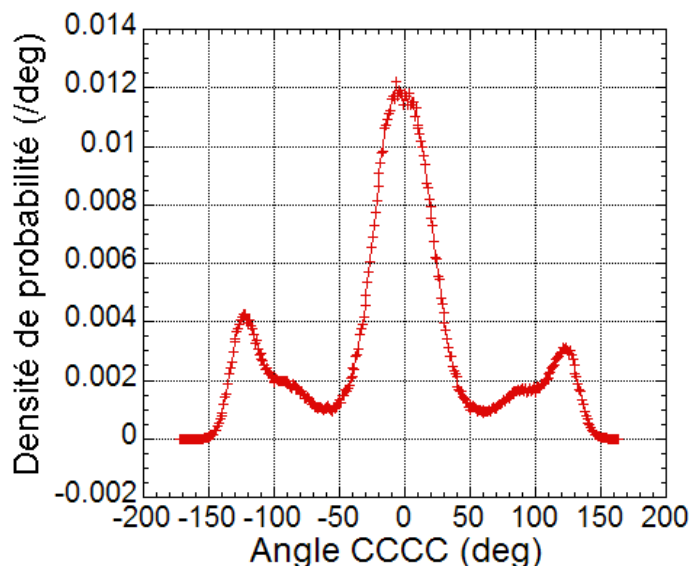


FIG. 4.51 – Distribution de l'angle de torsion CCCC pour le PTFE en phase amorphe ($T=800K$)

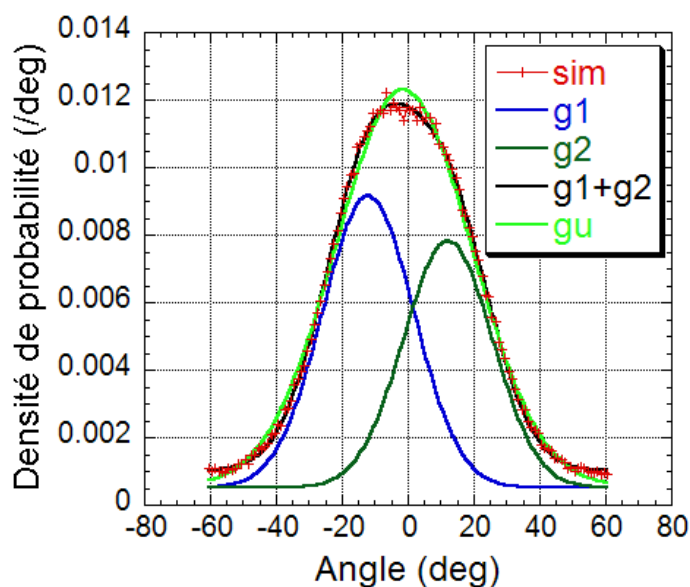


FIG. 4.52 – Modélisation de l'angle de torsion CCCC sur $[-60^\circ, 60^\circ]$ par une gaussienne unique g_u (vert clair) ou par deux gaussiennes g_1+g_2 (noir)

La molécule a à priori une forte densité de probabilité autour de 0° (conformation trans). Cela peut s'interpréter en modélisant la distribution sur l'intervalle $[-60^\circ, 60^\circ]$ par une unique gaussienne. La largeur de cette gaussienne est d'environ 30° mais elle modélise mal le maximum, qui semble en réalité plus plat que la gaussienne proposée.

Nous utilisons une double gaussienne. Les centres des deux gaussiennes sont situés en -12.1° et 12.1° , proches des valeurs -16.5° et $+16.5^\circ$, qui sont les angles majoritairement présents en phase cristalline II (273K) [119]. Ces angles caractérisent la conformation en hélice de la molécule, due aux interactions 1-5 entre fluors.

De plus, la distribution admet deux autres pics à $+120^\circ$ et -120° . Le pic à 120° (respectivement -120°), caractéristique d'une conformation décalée droite (respectivement gauche), possède un épaulement visible vers $+90^\circ$ (respectivement -90°), ce qui est confirmé en modélisant la courbe sur l'intervalle $[60^\circ, 160^\circ]$ (respectivement $[-160^\circ, -60^\circ]$) par une double gaussienne. La conformation gauche (ou droite) semble donc se décaler d'un angle d'environ 30° sans doute toujours sous l'effet des interactions de Van der Waals 1-5.

Masse volumique à 800K

Les 9 protocoles nous permettent de réaliser une étude statistique de la masse volumique à 800K.

Simulation	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Moyenne	Écart type
ρ à 800K	1756.0	1774.2	1766.3	1751.2	1763.0	1765.0	1766.3	1782.6	1754.3		
(kg.m ⁻³)										1764.3	9.3

FIG. 4.53 – Masse volumique du PTFE amorphe à 800K pour 9 simulations décorrélées

La masse volumique moyenne à 800K vaut 1764.3 kg.m⁻³. L'écart type est inférieur à 1% de la valeur, ce qui prouve que la masse volumique reste la même quelque soit la configuration initiale. Le champ de forces est donc très stable. Cette valeur est tout à fait en accord avec le résultat précédent : $\rho_{\infty} = 1753.6 \pm 3.8$ kg.m⁻³ obtenu pour des oligomères du PTFE de 20, 30, 40 et 50 carbones. Le champ de forces est transposable entre petits et grands alcanes perfluorés.

Taux caractéristique à 800K

Après avoir décorrélé la molécule par la méthode PMC/DM durant 5 ns (ensemble canonique), nous déterminons le taux caractéristique C_{n_b} du PTFE, défini par l'équation 4.15. Ce taux caractérise la conformation de la molécule, et est accessible expérimentalement [150].

Dans le cas de notre molécule, les valeurs déterminées pour le calcul du taux caractéristique sont :

$$\begin{aligned}
 n_b - 1 &= 1499 \\
 \langle R^2 \rangle &= 42500 \pm 1700 \text{ \AA}^2 \\
 \langle \lambda^2 \rangle &= 2.473 \text{ \AA}^2 \\
 \text{Donc : } C_{n_b} &= 11.5 \pm 0.5 \text{ \AA} \text{ à } 800\text{K}
 \end{aligned}$$

Le modèle de Smith *et al* [114] donne un taux caractéristique de 9.8 à 600K, et expérimentalement, ce taux vaut : 8 ± 2.5 à 600K [150]. Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles obtenues lors de la simulation. Le taux augmente avec la distance aux extrémités. Il est donc cohérent qu'il soit plus élevé à plus haute température.

4.4.3 Descente en température sur la phase amorphe de 800K à 10K

Processus de simulation

Une fois la configuration mise à l'équilibre à 800K, nous lançons une diminution de température de 800K à 10K, dans le but de déterminer la température de transition vitreuse.

La descente en température est réalisée dans l'ensemble isotherme-isobare NPT durant 7.9 ns. Le seul paramètre qui varie lors de cette simulation est la température et le taux de variation est de : -0.1 K.ps⁻¹. Les autres paramètres sont inchangés par rapport à la stabilisation à 800K.

Les grandeurs expérimentales que nous comparons aux résultats de simulation sont issues de Physical constants of fluoropolymers [133].

Masse volumique à 300K

Lors de la descente en température, la simulation atteint 300K. Nous extrayons la configuration obtenue pour la stabiliser durant 1 ns et ainsi calculer la masse volumique à l'équilibre.

Simulation	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Moyenne	Écart type
ρ à 300K	2118.9	2099.7	2101.0	2099.4	2073.2	2112.4	2076.8	2102.3	2102.9		
(kg.m ⁻³)										2098.5	14.0

FIG. 4.54 – Masse volumique du PTFE amorphe à 300K pour 9 simulations décorrélées

La masse volumique simulée à 300K vaut 2098.5 ± 14.0 kg.m⁻³. Elle est donc en accord à 4.9% près avec la valeur "expérimentale" : 2000 kg.m⁻³ [133]. Cet écart est important mais il faut noter que la valeur "expérimentale" n'est pas une valeur mesurée mais une valeur obtenue par analogie.

Conformation en hélice à 300K

A 800K, la distribution de l'angle de torsion CCCC est modélisée par une double gaussienne entre -60° et 60°. Les centres de cette double gaussienne sont situés à -12.0° et 12.0°. Nous avons interprété cette gaussienne en l'attribuant à la part de la conformation en hélice du PTFE qui subsiste sur la chaîne à 800K, le reste de la chaîne étant en conformation "all-trans".

A 300K, ces deux pics sont beaucoup mieux définis et légèrement décalés (figure 4.55). Les angles de torsion sont centrés autour des valeurs : -13.6° et 13.1°. La molécule semble donc acquérir une conformation en hélice, proche de la phase cristalline II.

Nous pouvons comparer sur la figure 4.56 la distribution de l'angle de torsion CCCC sur [-60°,60°] pour le PTFE amorphe à 800K, amorphe à 300K et cristallin en phase II (273K).

La différence entre la phase amorphe à 300K et la phase cristalline II à 273K est visible. Les pics caractéristiques de la conformation hélice vers 16.5° et -16.5° sont plus élargis dans le cas de la phase amorphe. Pour quantifier le degré d'hélicité, nous calculons l'intégrale de la distribution de torsion sur l'intervalle [-60°,0°] puis [0,60°] (tableau 4.57).

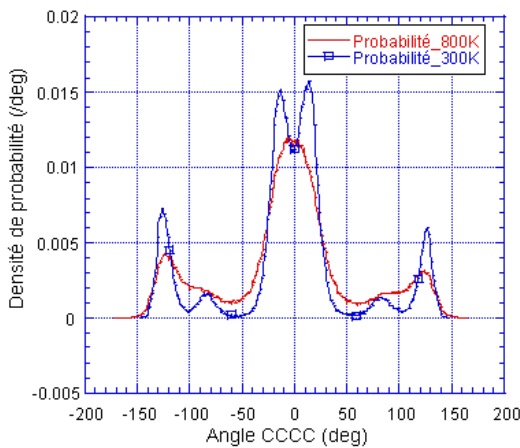


FIG. 4.55 – Distribution de l'angle de torsion CCCC pour le PTFE en phase amorphe : comparaison $T = 300K$ et $T = 800K$

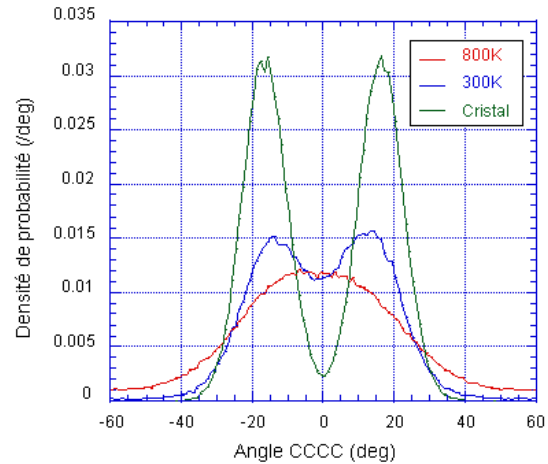


FIG. 4.56 – Distribution de l'angle de torsion CCCC pour le PTFE sur l'intervalle [-60°,60°] : comparaison entre phase amorphe $T = 300K$ et $T = 800K$ et phase cristalline II $T = 273K$

	Probabilité [-60°,0°] (%)	Probabilité [0°,60°] (%)
PTFE cristal Boîte B, 273K	50.03	49.97
PTFE amorphe 300K, simulation 1	40.79	29.66
Simulation 2	39.71	30.60
Simulation 3	36.85	34.41
Simulation 4	38.14	34.46
Simulation 5	35.31	36.24
Simulation 6	38.11	35.28
Simulation 7	37.64	33.99
Simulation 8	37.61	33.20
Simulation 9	37.57	34.47
Moyenne	37.97 ±1.57	33.59 ±2.14

FIG. 4.57 – Probabilité de trouver l'angle de torsion entre -60° et 0° ou entre 0° et 60° pour le PTFE dans l'état cristallin à 273K (phase II) ou dans l'état amorphe à 300K

D'après le tableau 4.57, il semble que la conformation hélice soit bien présente dans l'état amorphe à 300K. Nous sommes ainsi partis de l'état amorphe à 800K et, en simulant une descente en température à 300K, la distribution d'angle de torsion tends vers celle attendue pour la phase cristalline II à 273K.

Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse est déterminée par la rupture de pente du volume spécifique V_s en fonction de la température.

Il faut noter que nous nous attendons à obtenir des valeurs supérieures à l'expérience car le taux de refroidissement possède dix ordres de grandeur d'écart entre expérience et simulation. Expérimentalement, ce taux vaut typiquement : 10 K.s⁻¹ contre 0,1 K.ps⁻¹ = 10¹¹ K.s⁻¹ en DM. Or la température de transition vitreuse dépend du taux de refroidissement. En effet la rupture de pente est due au matériau qui ne répond plus assez vite aux sollicitations extérieures. Si la baisse de température était infiniment lente il n'y aurait jamais rupture de pente. A l'inverse si cette variation est très rapide, la rupture de pente va apparaître rapidement. On aurait donc : $T_{g_{sim}} > T_{g_{exp}}$.

La T_g est calculée en utilisant une fonction de Heavyside pour modéliser $V_s = f(T)$. Nous considérons que la courbe peut être approximée par deux droites :

$$y = a + b \cdot T \text{ si } T < T_g$$

$$y = c + d \cdot T \text{ si } T > T_g$$

$$\text{Ce qui revient à : } y = (a + b \cdot T) \times (1 - H(T - T_g)) + (c + d \cdot T) \times H(T - T_g) \quad (4.17)$$

Nous employons une fonction plus douce que celle de Heavyside : $S(T - T_g) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T - T_g}{\lambda + |T - T_g|} \right)$ avec λ une variable qui caractérise la largeur de la transition ($\lambda=1$). Nous définissons ainsi pour modéliser la courbe $V_s=f(T)$:

$$V_s = (a + b \cdot T) \times (1 - S(T - T_g)) + (c + d \cdot T) \times S(T - T_g) \quad (4.18)$$

Nous obtenons alors la T_g pour les 9 simulations.

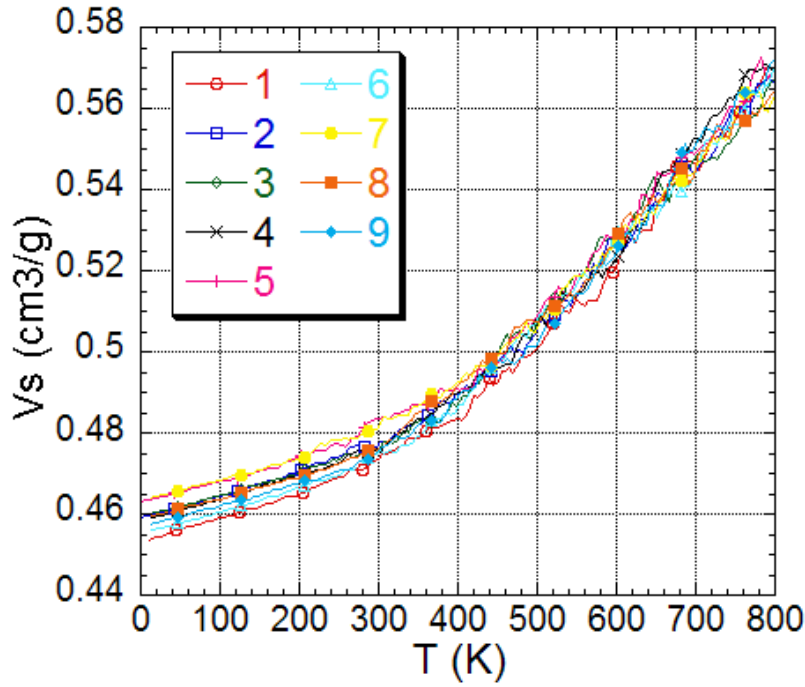


FIG. 4.58 – Volume spécifique en fonction de la température pour 9 configuration initiales décorréliées

Simulation	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Moyenne	Écart type
T_g (K)	399.3	396.2	398.9	405.6	396.1	398.2	397.0	396.3	389.2	397.4	4.3

FIG. 4.59 – Valeur de température de transition vitreuse pour le PTFE amorphe pour 9 simulations décorréliées

Sur l'ensemble des résultats, l'écart type est très faible (1%). La valeur de T_g obtenue par simulation est en moyenne de 397.4 ± 4.3 K. La valeur expérimentale est de 403 K [133]. La température de transition vitreuse simulée est donc en parfait accord avec la valeur expérimentale.

Chaleur latente de fusion

La chaleur latente de fusion est estimée à partir de la différence entre l'enthalpie du PTFE en phase cristalline à $T = T_f = 609$ K et l'enthalpie du PTFE en phase amorphe à la même température. Or le logiciel nous donne seulement accès à l'énergie interne des molécules. Il faut donc prendre en compte un terme supplémentaire dû à la variation du volume.

$$H = U + P \cdot V \quad (4.19)$$

Avec :

H Enthalpie de la boîte
 U Énergie de la boîte
 P Pression
 V Volume de la boîte

En divisant par la masse, on obtient :

$$h = u + \frac{P}{\rho} \cdot V \quad (4.20)$$

Avec :

H Enthalpie massique
 U Énergie massique
 P Pression
 ρ Masse volumique

Il faut choisir les bonnes unités pour toutes les grandeurs. La pression P est en bar, la masse volumique ρ est en kg.m^{-3} . $10^5 \cdot P/\rho$ est alors en J.kg^{-1} et $10^2 \cdot P/\rho$ est en kJ.kg^{-1} .

L'énergie U est donnée en Joule par mol d'atomes.

– Phase amorphe : La boîte de simulation C contient 4502 atomes, pour une masse : $m_{\text{boiteC}} = 1.246 \cdot 10^{-19}$ g.

$U \times \frac{4502}{N_A} \times \frac{1}{m_{\text{boiteC}}} = \frac{U}{16.7}$ est en J.g^{-1} (ou en kJ.kg^{-1}) avec $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

– Phase cristalline : La boîte de simulation B contient 16848 atomes, pour une masse : $m_{\text{boiteB}} = 4.664 \cdot 10^{-19}$ g.

Comme pour la phase amorphe : $U \times \frac{16848}{N_A} \times \frac{1}{m_{\text{boiteB}}} = \frac{U}{16.7}$ est en J.g^{-1} .

Enfin : $\boxed{h = \frac{U}{16.7} + \frac{10^2 \cdot P}{\rho}}$ donne l'enthalpie massique en kJ.kg^{-1} pour la phase amorphe et pour la phase cristalline.

On trace alors h_{cristal} et h_{amorphe} en fonction de la température. Pour faciliter la lecture graphique, nous présentons une seule courbe $h_{\text{amorphe}}(T)$, issues de 9 descentes en température du PTFE amorphe de 800K à 10K.

L'enthalpie $h_{\text{cristal}}(T)$ est déterminée de 803K à 3K. Nous sommes partis de la configuration à l'équilibre obtenue à 273K pour la boîte de simulation B et nous avons simulé une montée et une descente en température appliquée à cette configuration : Le taux de chauffage est de $+0.1 \text{ K.ps}^{-1}$ durant 5300 ps (NPT), donc le cristal passe de 273K à 803K et le taux de refroidissement est de -0.1 K.ps^{-1} durant 2700 ps (NPT), donc le cristal passe de 803K à 273K.

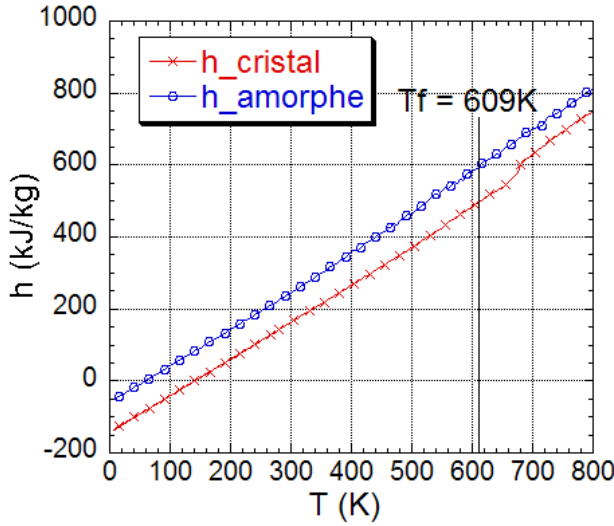


FIG. 4.60 – Enthalpie massique fonction de la température pour la phase cristalline (II) et la phase amorphe du PTFE

Simulation	Cristal	Amorphe 1	2	3	4	5	6	7	8	9	Moyenne	Écart type
h à 609K (kJ.kg^{-1})	496	594	596	596	594	596	595	593	595	591		
Chaleur latente (kJ.kg^{-1})		98	100	100	98	100	99	97	99	95	98.5	2

FIG. 4.61 – Valeur de chaleur latente à la température de fusion $T_f = 609\text{K}$ pour le PTFE pour 9 simulations décorrélées

La différence d'enthalpie massique entre phase cristalline et phase amorphe est nettement visible sur les courbes de la figure 4.60. Le calcul de la chaleur latente de fusion se fait à la température de fusion : $T_f = 609\text{K}$ [133] (tableau 4.61).

La chaleur latente de fusion a pour valeur expérimentale : 82 kJ.kg^{-1} [133]. La valeur simulée, égale à $98.5 \pm 2 \text{ kJ.kg}^{-1}$, est donc en accord avec l'expérience à 21% prêt.

Capacité calorifique

La capacité calorifique est déterminée par sa formule mathématique : $C_p = (\frac{\partial H}{\partial t})_P$, ce qui donne en terme massique : $c_p^m = (\frac{\partial h}{\partial t})_P$. D'après la littérature [133], elle varie énormément avec la température, ce qui ne semble pas le cas en simulation.

Nous modélisons la courbe $h = f(T)$ avec la fonction utilisée pour le volume spécifique devrait pouvoir également être utilisé dans le cas de l'enthalpie massique. Théoriquement l'enthalpie présente une rupture de pente autour de la T_g . Nous déterminons la chaleur spécifique avant et après la température de transition vitreuse. Les résultats sont notés dans le tableau 4.63.

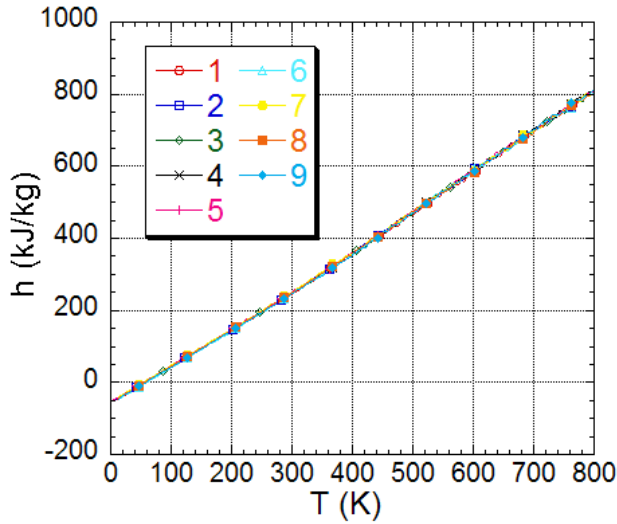


FIG. 4.62 – Simulation de la chaleur spécifique massique pour le PTFE en phase amorphe

Simulation		1	2	3	4	5	6	7	8	9	Moyenne	Écart type
c_p^m (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	T < T _g	1.017	1.021	0.992	0.988	0.955	1.015	1.022	1.022	1.014	1.005	0.023
	T > T _g	1.144	1.086	1.077	1.149	1.079	1.161	1.128	1.127	1.146	1.122	0.033
T _g		340.0	500.1	454.7	450.8	472.0	360.0	413.5	422.5	341.2	417.2	58.6

FIG. 4.63 – Capacité calorifique et température de transition vitreuse simulée pour la phase amorphe du PTFE

La capacité calorifique expérimentale du PTFE est donnée dans Physical constants of fluoropolymers [133]. Elle est notée en kJ.kg⁻¹.K⁻¹. Cependant la référence [151], citée par [133], donne les mêmes valeurs mais en J.mol⁻¹.K⁻¹, ce qui semble plus cohérent. Il est alors possible de calculer cette valeur en kJ.kg⁻¹.K⁻¹, afin d'avoir la même unité que la valeur simulée (tableau 4.64).

T (K)	C _p PTFE Cristal (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p PTFE Amorphe (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C _p PTFE Amorphe (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
100	19.37	19.37	1.16
200	34.47	(35.59)	(2.13)
300	45.09	51.42	3.08
400	53.81	59.24	3.55
500	61.62	66.05	3.955
605	67.88	69.54	4.16
700	73.3	72.69	4.35

FIG. 4.64 – Capacité calorifique expérimentale pour la phase cristalline et la phase amorphe du PTFE [133]

Les grandeurs simulées et expérimentales semblent assez éloignées, en particulier à haute température. Les valeurs expérimentales varient de 1.16 à 3.08 $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur l'intervalle de température [100K-300K], ce qui n'est pas le cas pour les valeurs simulées, égales en moyenne à 1.005 $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Sur l'intervalle [500K-700K] les valeurs expérimentales sont pratiquement constantes (3.955 à 4.35 $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La valeur simulée est alors trois à quatre fois plus faible que la valeur expérimentale.

La T_g déterminée par la rupture de pente de l'enthalpie massique est de 417.2 ± 58.6 K. La valeur est sensiblement identique à celle issue de la modélisation du volume spécifique et elle est également en accord avec la valeur expérimentale (403K).

4.4.4 Conclusion : résultats de la simulation du PTFE en phase amorphe

La relaxation d'une chaîne de PTFE de 1500 atomes de carbone a été réalisée par méthode hybride PMC/DM, avec un NBICUT de 5. Les résultats de configuration obtenus sur des petits oligomères du PTFE ont montré la pertinence de cette approche pour obtenir des configurations initiales du PTFE en phase amorphe à 800K.

Le polymère PTFE en phase amorphe a d'abord été mis à l'équilibre à 800K, au delà de sa température de fusion. Nous avons déterminé la masse volumique : $1764.3 \pm 9.3 \text{ kg.m}^{-3}$ et le taux caractéristique : $C_{nb} = 11.5 \pm 0.5$ du PTFE à cette température. Ces valeurs sont cohérentes avec les données obtenues pour de petites molécules.

Le polymère a ensuite subi une descente en température de 800K à 10K à -0.1 K.ps^{-1} , afin de déterminer la température de transition vitreuse. Le résultat est de : 397.4 ± 4.3 K, très proche de la valeur expérimentale : 403 K [133].

En comparant l'enthalpie de la phase cristalline et celle de la phase amorphe à la température de fusion du PTFE (609K), il est possible de retrouver une valeur approchée de la chaleur latente de fusion : $99 \pm 1 \text{ kJ.kg}^{-1}$ pour une valeur expérimentalement de 82 kJ.kg^{-1} [133].

Les résultats de chaleur spécifique ne sont en revanche pas satisfaisants. Les valeurs s'écartent des données expérimentales, en particulier à haute température.

4.5 Conclusions et perspectives dans l'optique de développer un champ de forces pour le polymère Nafion

4.5.1 Résultats sur le PTFE

Le champ de forces CF_{PTFE} que nous avons optimisé pour la phase cristalline du PTFE donne des résultats très satisfaisants. La masse volumique à 273 K est très proche de la valeur expérimentale (1% d'erreur). La conformation en hélice est bien conservée, ce qui traduit la pertinence de notre potentiel de torsion.

Le diffractogramme simulé n'est pas assez précis pour décrire les pics expérimentaux. Néanmoins les bosses obtenues sur le spectre simulé sont situées aux niveaux des groupes de pics obtenus sur le spectre expérimental. La simulation est donc en accord avec l'expérience.

Nous avons ensuite étudié le comportement de ce champ de forces sur la phase amorphe du PTFE. Le champ de forces simule avec un très bon accord la température de transition vitreuse $T_g = 403$ K du polymère. La masse volumique du polymère amorphe est en accord à 4.9% près avec la valeur expérimentale. La chaleur latente de fusion est supérieure de 21.0% à la valeur expérimentale, ce qui reste acceptable pour une telle grandeur, calculée à partir de l'enthalpie de la phase cristalline et de l'enthalpie de la phase amorphe du PTFE à la température de fusion $T_f = 609$ K.

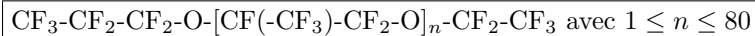
Le champ de forces que nous avons décrit pour le PTFE donne de bons résultats que ce soit pour la phase cristalline (II) ou pour la phase amorphe du PTFE. Dans la littérature [120, 117, 112, 121, 116, 115, 122, 124], aucun champ de forces pour le PTFE n'a été étudié sur deux phases du polymère. Nous nous appuyons sur ce champ de forces pour la suite de notre étude.

Les paramètres déterminés pour le champ de forces du PTFE sont les paramètres des atomes C et F du squelette $(CF_2)_n$ du Nafion. L'objectif est maintenant de déterminer les paramètres des atomes C, F et O de la chaîne pendante, puis les paramètres des atomes S, O et H à l'extrémité de la chaîne pendante. Nous avons donc cherché à optimiser un champ de forces pour le PFPE Krytox du fait de sa proximité chimique avec la chaîne pendante du Nafion.

4.5.2 Développement d'un champ de forces pour le PFPE

Présentation du PFPE

Le PFPE est une molécule utilisée comme lubrifiant. Il existe 4 types de PFPE : le Fomblin Y et le Fomblin Z sont des molécules fabriquées par l'entreprise Montefluos, le Demnum est développée par Daikin et enfin le Krytox, fabriquée par Du Pont [152]. Le PFPE Krytox est la molécule qui se rapproche le plus de la chaîne pendante du Nafion. Sa formule est donnée par :



Champ de forces pour le PFPE Krytox

Nous reprenons les paramètres déterminés pour le polymère PTFE (champ de forces CF_{PTFE}) et nous ajoutons de nouveaux paramètres dus à l'oxygène.

Nous utilisons le champ de forces proposé par Li *et al* [153, 154], qui reproduit les propriétés d'équilibre de phase du perfluorométhylpropyléther avec un excellent accord : Température critique de 401.1 K contre 405.8 K expérimentalement et masse volumique critique de $0.0024 \text{ mol.cm}^{-3}$ contre $0.0023 \text{ mol.cm}^{-3}$ expérimentalement. Ce champ de forces a été développé sur une petite chaîne de perfluoroéther dans le but de créer un champ de forces complet et réaliste pour les composés perfluoroéthers. La molécule simulée est : $CF_3-CF_2-CF_2-O-CF_3$ et les auteurs choisissent un modèle d'atomes unifiés pour CF_3 et CF_2 .

Tous les paramètres du champ de forces, mis sous la forme gmq, sont indiqués dans les tableaux 4.65, 4.66, 4.67, 4.68.

Type	b_0 (Å)
C-C (PTFE)	1.5725
C-F (PTFE)	1.3510
C-C _{term} (PTFE)	1.5658
C _{term} -F _{term} (PTFE)	1.3391
C-O [153]	1.360

FIG. 4.65 – Paramètres des liaisons covalentes CC et CF (issus de CF_{PTFE}) et CO (issus de Li et al [153])

Type	θ_0 (deg)	k_θ (kJ.mol ⁻¹)
C-C-C (PTFE)	115.55	825.51
F-C-C (PTFE)	109.46	847.14
F-C-F (PTFE)	110.13	1139.07
F-C _{term} -F (PTFE)	108.54	1117.1
C-C-O [153]	109.13	1021.48
C-O-C [153]	121.69	777.25
F-C-O [155]	109.5	1036.85

FIG. 4.66 – Paramètres des angles covalents CCC, FCC, FCF (issus de CF_{PTFE}) et CCO et COC (issus de Li et al [153])

C_m (J.mol ⁻¹)	CCCO	CCOC
C_0	6853.4	8067.1
C_1	23667	-3542.3
C_2	10802	-12348
C_3	-28874	-2302
C_4	-26183	21819
C_5	-2895.8	-8032.1
C_6	17716	-3340.5

FIG. 4.67 – Coefficients C_m des angles de torsion CCCO et CCOC pour le potentiel de torsion, d'après Li et al [153]

Type	σ (Å)	$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)
O [153]	3.0698	125
C (PTFE)	3.394	53.9
F (PTFE)	2.934	54.9

FIG. 4.68 – Paramètres de Van der Waals pour C et F, issus de CF_{PTFE} , et pour O d'après Li et al [153]

Les liaisons covalentes sont considérées rigides. Le potentiel est alors la somme d'un terme d'angles covalents, d'un terme de torsion, d'un terme de Van der Waals et d'un terme électrostatique. Il n'y a pas de paramètres pour l'angle FCO puisque Li et al ont adopté un modèle d'atomes unifiés pour CF_2 . Nous prenons donc les paramètres FCO issus d'un champ de forces générique CVFF (consistent valence force field) [155]. Les interactions électrostatiques et de Van der Waals entre 3 liaisons (interactions 1-4) et moins ne sont pas prises en compte. Elles sont déjà incluses dans le potentiel intramoléculaire.

Nous calculons la distribution de charges partielles, par un calcul de chimie quantique dans la base B3LYP/6-31G**. La molécule utilisée est : (\$) $CF_3-CF_2^1-CF_2^2-O^a-[CF(-CF_3)-CF_2^3-O^b]_3-CF_2-CF_3$. Les valeurs des charges sont données en multiple de la charge élémentaire : $e = 1.6.10^{-19}C$ (tableau 4.69).

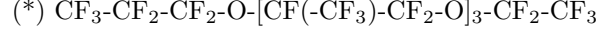
Position de l'atome	Charge C	Charge F	Charge O
CF ₃ (extrémités)	0.325	-0.097	
CF ₂ ¹	0.083	-0.076	
CF ₂ ²	0.261	-0.091	
CF ₃	0.438	-0.141	
CF	0.252	-0.119	
CF ₂ ³	0.394	-0.120	
O ^a			-0.157
O ^b			-0.302

Les valeurs de charges partielles sont très différentes selon la position de l'atome sur la molécule. Pour une molécule de PFPE Krytox simulée, nous devons attribuer la charge partielle à chaque atome en fonction de sa position.

FIG. 4.69 – Charges partielles des atomes C, F et O sur la molécule $C_{14}O_4F_{30}$ (\$) (calcul de chimie quantique dans la base B3LYP/6-31G**)

Détermination du NBICUT

Afin de minimiser le temps de calcul, nous prenons une petite molécule à 3 unités de répétition :



Nous comparons le rayon de giration $\langle S^2 \rangle$ et la distance aux extrémités $\langle R^2 \rangle$ après la décorrélation (défini par le temps de décorrélation τ_d) pour NBICUT = 4, 5 et 6 et en DM. Cette comparaison est réalisée à $T = 300$ K car la molécule étudiée est effectivement liquide à cette température et sa température d'ébullition est de l'ordre de 400 K [152]. Nous observons également le comportement des molécules à 600 K. D'après les données de Del Pesco [156] : $\rho(300K) = 1835 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\rho(600K) = 1220 \text{ kg.m}^{-3}$.

La taille des boîtes doit être deux fois plus grande que le rayon de coupure des paramètres d'Ewald (annexe B : Principes de la DM, p.187). Ce rayon de coupure est d'environ 10 Å (tableau 4.72). Nous devons pour cela avoir 27 molécules par boîte de simulation. Le tableau 4.70 résume les paramètres pour les deux boîtes de simulation.

T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	Atomes
300	26.986	26.986	26.986	90°	90°	90°	1835	1296
600	30.920	30.920	30.920	90°	90°	90°	1220	1296

FIG. 4.70 – Boîte de simulation à 300 K et 600K du PFPE $n=3$ (*) en phase amorphe (ρ : masse volumique)

Les résultats obtenus à 300K et 600K par la méthode PMC/DM et par la DM sont comparés dans le tableau 4.71.

T = 300 K				
NBICUT	τ_d (ps)	Intervalle de moyenne (ps)	$\langle S^2 \rangle$ (Å ²)	$\langle R^2 \rangle$ (Å ²)
4	150	158-998	91.8 (16.6)	16.7 (0.9)
5	95	98-998	24.3 (1.1)	12 (0.2)
6	190	198-1018	127.4 (1.9)	18.7 (0.1)
DM		2598-4998	114.5 (0.5)	18.1 (0.1)
T = 600 K				
NBICUT	τ_d (ps)	Intervalle de moyenne (ps)	$\langle S^2 \rangle$ (Å ²)	$\langle R^2 \rangle$ (Å ²)
4	75	78-998	93.1 (5.0)	16.7 (0.3)
5	65	68-1098	45.6 (3.8)	13.5 (0.4)
6	95	98-998	117 (2.9)	18.4 (0.2)
7	110	118-998	80.8 (8.6)	16 (0.5)
DM		418-798	115.4 (0.7)	18.2 (0.0)

FIG. 4.71 – Temps de décorrélation, carré moyen du rayon de giration et de la distance aux extrémités du PFPE en phase amorphe à $T = 300K$ et $T=600K$. L'erreur standard est donnée entre parenthèses.

Les résultats obtenus par la méthode PMC/DM sont très proches des résultats de DM pour NBICUT = 6. Nous utilisons donc cette valeur pour étudier le PFPE Krytox.

Simulation de la masse volumique

Nous avons choisi d'étudier une molécule Krytox à 34 unités de répétition. Les données expérimentales qui se rapportent à cette molécule sont nombreuses [156, 157]. Nous connaissons notamment la chaleur spécifique pour un Krytox de poids moléculaire 6000 g.mol^{-1} ($n = 34$) : A 373 K, $C_p = 1.025 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, mais aussi la masse volumique : 1770 kg.m^{-3} à 373 K pour $n = 34$.

Les simulations ont été menées à 300 K et 373 K. La boîte de simulation est cubique de côté L. Le tableau 4.72 donne les valeurs trouvées pour la taille des boîtes de simulation et les paramètres d'Ewald.

T (K)	$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	L (Å)	α	$R_c \text{ (Å)}$	K_{max}
300	1900	34.648	0.21	11.6	7
373	1770	35.480	0.21	11.9	7

FIG. 4.72 – Taille des boîtes de simulation et paramètres d'Ewald pour la simulation du PFPE à 300 K et 373 K

Les valeurs déterminées pour les masses volumiques à l'équilibre sont données par le tableau 4.73.

T (K)	300	373
$\rho \text{ simulation (kg.m}^{-3}\text{)}$	1989.7	1973.1
$\rho \text{ expérience (kg.m}^{-3}\text{)}$	1900	1770
Écart	+ 4.7 %	+ 11.5 %

FIG. 4.73 – Comparaison entre masse volumique simulée et expérimentale pour le champ de forces du PFPE

Les densités simulées et expérimentales sont très éloignées à 373 K. L'accord est meilleur à 300 K. Il reste à optimiser le champ de forces. Il nous faut étudier l'influence des nouveaux paramètres sur la densité afin de diminuer l'erreur entre simulation et expérience. Pour cela il nous faut étudier d'autres champs de forces tels ceux proposés par Smith *et al* [158], Johansson *et al* [159] et Kamei *et al* [155].

4.5.3 Perspectives pour la simulation du Nafion

Les paramètres du squelette du Nafion ont été bien déterminés par l'optimisation d'un champ de forces CF_{PTFE} pour le PTFE.

Le champ de forces pour le PFPE reste à optimiser avec le même protocole que celui réalisé pour la phase amorphe du Nafion. Pour tester le champ de forces du PFPE Krytox, il apparaît nécessaire d'étudier la molécule en fonction de son poids moléculaire afin de comparer les valeurs simulées aux données expérimentales. Del Pesco [156] a en effet déterminé la masse volumique de 273K à 373 K en fonction du poids moléculaire. Staccione *et al* [160] ont également mené une étude de la capacité calorifique en fonction du poids moléculaire.

Il faut enfin développer un champ de forces pour l'acide triflique. Les paramètres déterminés pour cette molécule permettent de terminer le développement du champ de forces pour le Nafion. Une fois tous les paramètres définis pour le polymère Nafion, il reste à s'assurer que le champ de forces décrit les propriétés expérimentales du Nafion. La masse volumique du Nafion est de 2050 kg.m^{-3} à 300 K [30], la T_g est de 383 K [116]. Il faut optimiser le champ de forces pour le Nafion à l'aide de ces propriétés.

Conclusion

Lorsqu'il est hydraté, le Nafion possède une conductivité élevée ($\sigma \sim 10^{-2} S.cm^{-1}$) qui en fait l'électrolyte de référence pour la pile à combustible. Cette conductivité diminue puis chute fortement lorsque le polymère s'assèche. Cette propriété du Nafion est encore mal comprise. Le problème est en effet très vaste. Il est nécessaire de connaître la structure du polymère, les changements de structure avec l'hydratation et bien entendu il faut établir les relations entre structure et propriétés de transport protonique.

Nous nous sommes intéressés à ce dernier aspect du problème en travaillant sur le comportement de l'eau dans le Nafion à l'échelle moléculaire. Par spectrométrie infrarouge, nous avons analysé les interactions des molécules d'eau avec les groupes constitutifs du polymère.

De nombreuses études de spectrométrie IR ont déjà été menées pour traiter l'hydratation du Nafion. Nous avons proposé un traitement des spectres IR à l'aide d'un protocole d'analyse original, qui n'a jamais été réalisé pour le polymère Nafion. Chaque mécanisme d'hydratation possède une signature IR, c'est à dire un spectre caractéristique. A chaque taux d'hydratation, la somme de ces spectres donne le spectre d'hydratation du Nafion. Nous sommes donc partis des spectres d'hydratation du Nafion pour en déduire les spectres représentatifs de chaque mécanisme.

Nous avons mesuré 60 spectres d'hydratation sur toute la gamme de RH de 0% à 100%. Nous avons décomposé tous les spectres sur une base de 5 spectres, caractéristiques de 5 mécanismes d'hydratation.

Le premier mécanisme consiste en l'ionisation des groupes sulfoniques : $SO_3H + H_2O \rightarrow SO_3^- \cdots H_3O^+$. Les deuxièmes et troisièmes mécanismes sont interprétés comme l'éloignement du proton par rapport au groupe sulfonate SO_3^- , représenté de manière schématique par l'équation : $SO_3^- \cdots H_3O^+ \xrightarrow{\text{mécanisme 2}} SO_3^- \cdots H_5O_2^+ \xrightarrow{\text{mécanisme 3}} SO_3^- \cdots H_2O \cdots H_3O^+$. Le quatrième mécanisme représente l'ajout d'eau "bulk" dans la membrane. Enfin il reste à interpréter le cinquième mécanisme. Une telle décomposition nous permet de connaître précisément l'état des molécules d'eau dans la membrane à chaque taux d'hydratation.

A RH = 0%, la membrane contient $\lambda = 5.3$ molécules d'eau par site sulfoné. Les groupes sulfoniques sont ionisés à 80% et les ions hydronium sont très liés aux ions sulfonates. La fin de l'ionisation est très rapide et a lieu dès 3% d'hydratation ($\lambda = 6.0$). Par la suite les ions hydronium s'éloignent des ions sulfonates et les interactions ioniques semblent disparaître vers 60% d'hydratation ($\lambda = 9.0$). Les molécules d'eau commencent à devenir de type "bulk" à RH = 40% ($\lambda = 7.8$). La part d'eau "bulk" augmente jusqu'à RH = 100% ($\lambda = 24.0$), avec une remontée très brusque en fin d'hydratation, accompagnée de l'apparition du mécanisme 5.

Les groupes sulfoniques SO_3H semblent avoir un rôle prépondérant lors de l'hydratation du Nafion. Ayant lieu à basse hydratation, l'ionisation des SO_3H (mécanisme 1) réclame la majorité des molécules d'eau absorbées et la forme convexe de sa courbe de sorption $\lambda_1 = f(RH)$ rappelle la forme convexe de la courbe de sorption totale de la membrane. Ce mécanisme se termine à $\lambda = 6.0$. Or de $\lambda = 0$ à 6, la conductivité augmente fortement, puis cette augmentation est beaucoup plus faible au delà de $\lambda = 6$. Nous avons alors associé ce comportement au fait que tous les groupes sulfoniques doivent être dissociés pour avoir diffusion du proton, probablement assurée par le mécanisme de Grotthuss.

Ensuite, pour $\lambda = 6$ à 9 , la réorganisation des liaisons H autour des ions (mécanismes 2 et 3), interprétée comme une diminution des interactions entre le proton et les groupes sulfonates, n'a que très peu d'effets sur la conductivité. En revanche, à une échelle moléculaire, les coefficients de diffusion de l'eau "localisée ($2-4 \text{ \AA}$)" et "à longue distance ($1-2 \text{ nm}$)" augmentent avec λ . Il est cohérent que l'ajout de molécules d'eau favorisent la diffusion de l'eau dans la membrane, qui est de moins en moins freinée par les interactions avec les groupes ioniques.

Enfin, à haute hydratation $\lambda \geq 9$, une partie de l'eau absorbée est "bulk" dans la membrane. Ce nouveau mécanisme ne fait pas varier la conductivité. En revanche, nous pouvons le relier au coefficient de diffusion locale, qui atteint une valeur proche de celle de l'eau "bulk" pour $\lambda = 10$.

Les résultats déterminés par IR nous permettent donc d'avoir une véritable "photographie" de la membrane à l'échelle moléculaire, et ce à tous les taux d'hydratation.

De nombreuses perspectives se dégagent de ce travail. Il reste dans un premier temps à qualifier puis quantifier le cinquième spectre de base, afin de déterminer le mécanisme qui se déroule à haute hydratation.

De plus, notre étude débute pour des valeurs de $\lambda \simeq 5$. Or de nombreux phénomènes (variation de la conductivité, variation du coefficients de diffusion de l'eau) se déroulent à des valeurs inférieures. Il est donc nécessaire d'aller sonder les $\lambda < 5$ par spectrométrie IR, en asséchant de manière plus forte le polymère.

Nous avons cherché à mener une étude de dynamique moléculaire, complémentaire à la spectrométrie IR. Les interactions moléculaires entre l'eau et les groupes constitutifs du Nafion peuvent en effet être modélisés par la DM. De nombreux travaux ont déjà été réalisés mais aucun auteur n'a développé un champ de forces propre au polymère Nafion.

Nous avons choisi un protocole précis pour déterminer les paramètres du Nafion. La modélisation du polymère passe par l'étude de molécules plus simples dont nous optimisons à chaque fois le champ de forces. Nous avons ainsi testé un champ de forces pour le polytétrafluoroéthylène (PTFE), représentatif du squelette du Nafion. De très bons résultats, en accord avec les données expérimentales, ont été obtenus sur la phase cristalline II et la phase amorphe du PTFE : densité, température de transition vitreuse, chaleur latente de fusion.

Il reste à faire un travail identique sur le PFPE afin de déterminer le champ de forces lié aux atomes de la chaîne pendante puis sur l'acide triflique pour les atomes S, O et H à l'extrémité des chaînes pendantes. Ces différentes études sont longues mais indispensables pour déterminer un champ de forces optimisé pour le polymère Nafion.

La dernière étape sera l'ajout de molécules d'eau dans la boîte de simulation. Le comportement des molécules d'eau pourra ainsi être traité par dynamique moléculaire. Ces résultats seront à comparer aux mécanismes d'hydratation obtenus par spectrométrie IR.

L'analyse des spectres IR peut être appliquée à d'autres membranes, comme nous l'avons fait sur la membrane Nafion-ZrP.

La membrane Nafion-ZrP est une membrane hybride, développée dans le but d'améliorer la teneur en eau et ainsi la conductivité de la membrane à basse hydratation. Le phosphate de zirconium : $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ est un composé hygroscopique et conducteur. Plusieurs études comparatives de sorption, conductivité et performances en pile ont été réalisées entre membranes Nafion avec et sans ZrP. Les résultats déterminés sont contradictoires et ne permettent pas de conclure.

Nous avons mené une étude de spectrométrie IR à l'aide du protocole d'analyse utilisé pour le Nafion, ceci afin de comparer les mécanismes d'hydratation de la membrane Nafion-ZrP avec ceux de la membrane Nafion.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le ZrP. Ce composé possède en effet plusieurs phases : une phase amorphe et deux phases cristallisées α et γ . La structure de ce composé dépend alors fortement des conditions opératoires et il est essentiel de savoir sous quelle forme il a été synthétisé dans la membrane. Par RMN du solide et diffraction de rayons X, nous avons montré que le ZrP était majoritairement amorphe dans notre membrane.

Ensuite nous avons réalisé 40 spectres d'hydratation sur une gamme de 0% à 95% en RH. Nous avons extrait de ces spectres des mécanismes identiques à ceux qui ont lieu dans la membrane sans ZrP. Un nouveau spectre de base apparaît, caractéristique de l'hydratation du composé ZrP. Ce mécanisme a lieu en début d'hydratation et sature vers RH = 25%, seuil auquel il mobilise environ 0.5 molécules d'eau par groupe sulfoné (7% du $\lambda_{tot} = 7.2$).

Les seuils d'hydratation des autres mécanismes sont équivalents à ceux déterminés pour la membrane sans ZrP. Seule l'ionisation des groupes sulfoniques se termine à un taux d'hydratation légèrement supérieur à celui du Nafion. Nous avons attribué cette différence à l'absorption d'eau par le composé ZrP, qui ne participe pas au mécanisme de dissociation de SO_3H .

Ces résultats montrent que la présence de ZrP, bien que ce composé capte une partie de l'eau absorbée, n'a qu'une très faible influence sur les interactions moléculaires au sein de la membrane. Ce résultat nous a permis d'interpréter l'absence d'amélioration de la conductivité observée dans la littérature. Ainsi l'ajout du composé ZrP n'atteint pas l'objectif fixé. Néanmoins, les performances en pile sont meilleures à basse hydratation. Cet effet est peut-être un simple effet mécanique, le ZrP renforcerait la tenue mécanique de la membrane.

Cette étude peut être complétée par une analyse identique de l'hydratation de la membrane Nafion-ZrP à 80°C, température de fonctionnement de la pile à combustible. Il est également instructif de sonder les mécanismes qui existent à basse hydratation ($\lambda < 5$) et de les comparer à ceux de la membrane Nafion.

Annexe A : Principes de la spectrométrie infrarouge (IR)

Nous nous intéressons tout d'abord au phénomène d'absorption du rayonnement dans le cas simple d'une molécule diatomique. Nous explicitons les états d'énergie d'une telle molécule au repos puis nous calculons sa probabilité de transition lors d'une interaction avec une onde électromagnétique de type rayonnement IR [161, 162, 163]. Nous expliquons pour finir en quoi consiste la technique de spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier [66].

États d'énergie d'une molécule diatomique au repos

Déterminer les états d'énergie de la molécule revient à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H |\psi(q, r)\rangle = E \cdot |\psi(q, r)\rangle \quad (4.21)$$

Avec :

H	Hamiltonien de la molécule
E	Énergie propre de la molécule
$ \psi(q, r)\rangle$	Fonction d'onde de la molécule, fonction des coordonnées nucléaires q et électroniques r

La description quantique d'une molécule diatomique est un problème complexe, du fait des interactions entre toutes ses particules : noyaux et électrons. L'Hamiltonien total de la molécule est ainsi la somme d'un Hamiltonien nucléaire, un Hamiltonien électronique et un Hamiltonien d'interactions noyaux-électrons.

Approximation de Born-Oppenheimer

La masse d'un électron est très faible par rapport à celle du noyau. Le mouvement électronique est donc beaucoup plus rapide que celui du noyau, ce qui permet de séparer les deux mouvements. La fonction d'onde est donnée par le produit de la fonction d'onde nucléaire $|\phi(q)\rangle$ et de la fonction d'onde électronique $|\chi(r, q)\rangle$ de dépendance paramétrique en q :

$$|\psi(q, r)\rangle = |\phi(q)\rangle \cdot |\chi(r, q)\rangle \quad (4.22)$$

Cette approximation fondamentale est nommée *approximation adiabatique* ou *approximation de Born-Oppenheimer*.

L'énergie totale de la molécule est alors la somme des énergies électroniques et nucléaires. La distance entre niveaux d'énergies électroniques est de l'ordre de 4 eV tandis que la distance entre les niveaux d'énergies nucléaires varient entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 0.4 eV [162].

En spectrométrie infrarouge, l'énergie de l'onde électromagnétique envoyée est comprise entre $5 \cdot 10^{-2}$ et 0.5 eV (tableau 4.74). Cette énergie est trop faible pour exciter les états électroniques de la molécule, qui reste donc dans son niveau électronique fondamental. En revanche nous sommes dans le domaine d'énergies des niveaux nucléaires. Nous rappelons dans la suite la détermination mathématique des niveaux nucléaires pour une molécule diatomique.

ν (Hz)	λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	E	
1.20 10 ¹³	25000	400	8 10 ⁻²¹	0.05
1.20 10 ¹⁴	2500	4000	8 10 ⁻²⁰	0.5

FIG. 4.74 – Ordres de grandeur du rayonnement infrarouge en termes de fréquence ν , longueur d'onde λ , nombre d'ondes $\tilde{\nu} = \nu/c$ et énergie E

Résolution de l'équation de Schrödinger pour l'Hamiltonien nucléaire

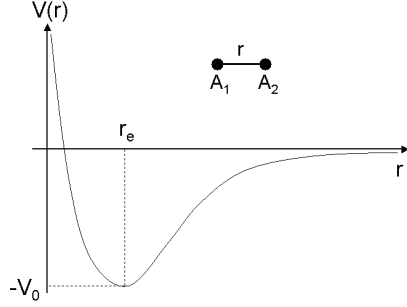


FIG. 4.75 – Potentiel d'interaction $V(r)$ entre deux atomes A_1 et A_2 . Le minimum $V = -V_0$ est atteint pour $r = r_e$

Nous nous intéressons aux états nucléaires de la molécule diatomique A_1-A_2 .

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème revient à étudier le mouvement des deux noyaux, de masse m_1 et m_2 qui interagissent entre eux par le potentiel $V(r)$ dont la forme est représentée sur la figure 4.75.

La molécule peut être assimilée à une particule de masse réduite $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ qui se déplace dans le potentiel $V(r)$ [161]. Son Hamiltonien vaut alors :

$$H_0 = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(R) \quad (4.23)$$

Avec :
 \vec{P} Opérateur impulsion de la particule de masse m
 R Opérateur position de la particule
 $V(R)$ Opérateur potentiel central exercé sur la particule

L'équation de Schrödinger 4.21 devient donc :

$$\left(\frac{\vec{P}^2}{2m} + V(R) \right) |\phi(r)\rangle = E \cdot |\phi(r)\rangle \quad (4.24)$$

Ce qui revient à l'équation différentielle seconde :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right) \phi(r) = E \cdot \phi(r) \quad (4.25)$$

Ecrivons le développement limité du potentiel $V(r)$ autour de sa position d'équilibre r_e :

$$V(r) = -V_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2 V(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_e} \cdot (r - r_e)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 V(r)}{dr^3} \Big|_{r=r_e} \cdot (r - r_e)^3 + \dots \quad (4.26)$$

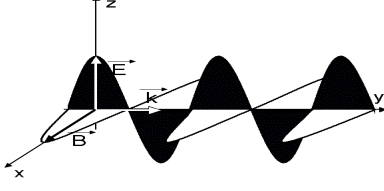
Si l'amplitude du mouvement reste faible, nous pouvons considérer que les termes d'ordre supérieur à 2 sont négligeables par rapport aux deux premiers termes du potentiel. Cette hypothèse est appelée *approximation harmonique*. En posant $E' = E + V_0$, l'équation 4.25 s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} \frac{d^2 V(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_e} \cdot (r - r_e)^2 \right) \phi(r) = E' \cdot \phi(r) \quad (4.27)$$

Cette équation est celle d'un oscillateur harmonique à une dimension dont les niveaux de vibration sont donnés par : $E'_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$ et la pulsation de l'oscillateur vaut : $\omega = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{d^2 V(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_e}}$.

Perturbation par une onde électromagnétique

Nous envoyons une onde électromagnétique sur la molécule diatomique A_1-A_2 , de moment dipolaire $\vec{\mu}$.



Prenons le cas d'une onde électromagnétique sinusoïdale plane de vecteur d'onde \vec{k} , de champ électrique \vec{E} , de champ magnétique \vec{B} et de pulsation $\omega = c k$ (figure 4.76).

D'après les équations de Maxwell, il existe un potentiel vecteur \vec{A} tel que $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ et $\vec{B} = \text{rot}(\vec{A})$

FIG. 4.76 – Onde électromagnétique plane

L'Hamiltonien total de la molécule s'écrit alors [161] :

$$H = H_0 + W(t) \quad (4.28)$$

H_0 correspond à l'Hamiltonien de la molécule diatomique au repos : $H_0 = \frac{P^2}{2m} + V(R)$

$W(t)$ est la perturbation due à l'onde électromagnétique. Cette perturbation peut s'écrire en fonction du moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule [161, 163] :

$$W(\vec{r}, t) = -\vec{\mu}(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}(t) \quad (4.29)$$

Nous cherchons maintenant à calculer la probabilité de transition entre deux états $|\phi_i\rangle$ et $|\phi_f\rangle$, qui correspond à la probabilité d'absorption du rayonnement IR. Cette probabilité est proportionnelle à $|W_{if}|^2$ [161, 163].

$$|W_{if}|^2 = |\langle \phi_f | W(t) | \phi_i \rangle|^2 = |\langle \phi_f | \vec{\mu} \cdot \vec{E} | \phi_i \rangle|^2 \quad (4.30)$$

Or, au voisinage de la position d'équilibre :

$$\mu(r, t) = \mu_0 + \left. \frac{d\vec{\mu}(r, t)}{dr} \right|_{r=r_e} \cdot (r - r_e) + \dots \quad (4.31)$$

Donc :

$$|W_{if}|^2 = |\langle \phi_f | \left. \frac{d\vec{\mu}(r, t)}{dr} \right|_{r=r_e} \cdot (r - r_e) \cdot \vec{E} | \phi_i \rangle|^2 \quad (4.32)$$

D'après l'équation 4.32, il faut que le moment dipolaire varie avec la position des atomes de la molécule pour qu'il y ait absorption d'énergie.

Conclusion : conditions pour avoir absorption IR par une molécule

Pour avoir absorption IR, il ne suffit pas que la fréquence de l'onde électromagnétique soit égale à la différence d'énergie entre deux états (condition de Kirchhoff) : $\omega_{IR} = \omega_{if} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$, il faut aussi que le moment dipolaire de la molécule varie avec la position des atomes (équation 4.32).

Spectrométrie infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF)

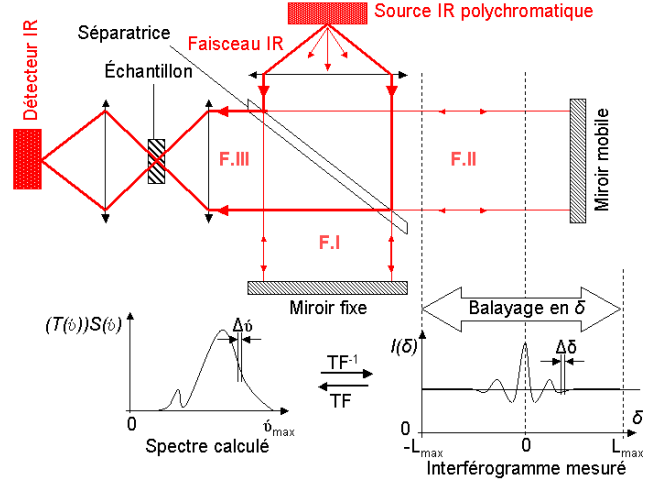
Rappel sur l'interféromètre de Michelson

Soit une onde monochromatique de nombre d'ondes $\tilde{\nu}$ et d'intensité $S(\tilde{\nu})$, envoyée sur un interféromètre de Michelson.

L'onde, au contact d'une séparatrice, est séparée en deux ondes d'égale amplitude (F.I) et (F.II) dont le trajet optique va être décalé d'une distance δ , appelée différence de marche. Les deux ondes sont recombinées en sortie de l'interféromètre (F.III), et il se crée alors un phénomène d'interférences. L'intensité de l'onde qui en résulte $I(\tilde{\nu}, \delta)$ est donnée par l'équation 4.33.

$$I(\tilde{\nu}, \delta) = S(\tilde{\nu}) \cdot (1 + e^{2i\pi\tilde{\nu}\delta}) \quad (4.33)$$

FIG. 4.77 – Schéma de l'interféromètre de Michelson (dans le visible, en spectrométrie IR, les lentilles sont remplacées par des miroirs afin de ne pas absorber le faisceau IR)



Si l'onde est polychromatique, l'intensité totale $I^{tot}(\delta)$ est la somme des intensités dues à chaque fréquence, ce qui revient à l'équation 4.34, avec $S(\tilde{\nu})$ la distribution d'intensité de la source.

$$\begin{aligned} I^{tot}(\delta) &= \int_0^\infty S(\tilde{\nu}) \cdot (1 + e^{2i\pi\tilde{\nu}\delta}) d\tilde{\nu} = I^0 + \int_0^\infty S(\tilde{\nu}) \cdot e^{2i\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu} \\ I^{tot}(\delta) &= I^0 + TF(S(\tilde{\nu})) \end{aligned} \quad (4.34)$$

Pour déterminer $S(\tilde{\nu})$, il suffit de réaliser la transformée de Fourier inverse de $I^{tot}(\delta) - I^0$.

Notons que la TF de $S(\tilde{\nu})$ vaut exactement : $\int_{-\infty}^\infty S(\tilde{\nu}) \cdot e^{2i\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu}$. La fonction $S(\tilde{\nu})$ est nulle sur l'intervalle $[-\infty, 0]$, ce qui valide l'équation 4.34.

Mesure du spectre d'absorption par IRTF

Nous voulons mesurer le spectre d'absorption d'un échantillon. Dans un premier temps, il faut réaliser le spectre de la source infrarouge, donc sans échantillon. Ce spectre est nommé "background" : $I_{background}(\tilde{\nu})$. Dans un deuxième temps, nous intercalons l'échantillon, de transmittance $T(\tilde{\nu})$. L'intensité après l'échantillon vaut alors : $I_t(\tilde{\nu}) = T(\tilde{\nu}) \cdot I_{background}(\tilde{\nu})$.

Soient $I_{background}^{tot}(\delta)$ et $I_t^{tot}(\delta)$ les intensités reçues par le détecteur respectivement sans et avec l'échantillon, l'absorbance de l'échantillon se calcule selon l'équation :

$$\begin{aligned} A(\tilde{\nu}) &= -\log T(\tilde{\nu}) \\ &= -\log \left(\frac{TF^{-1}(I_t^{tot}(\delta) - I^0)}{TF^{-1}(I_{background}^{tot}(\delta) - I^0)} \right) \end{aligned} \quad (4.35)$$

La transformée de Fourier est donc l'opération mathématique qui permet de remonter à l'absorbance. La résolution en nombre d'ondes d'un tel spectromètre $\Delta\tilde{\nu}$ est donnée par la distance maximale que peut prendre la différence de marche δ_{max} , telle que : $\Delta\tilde{\nu} = \frac{2}{\delta_{max}}$.

Annexe B : Principes de la dynamique moléculaire (DM)

Objectifs et base de la dynamique moléculaire

En toute rigueur, l'étude complète d'un système complexe nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, pour un ensemble constitué de noyaux et d'électrons. Cependant cela demanderait une puissance de calcul beaucoup trop importante. Il nous faut donc nous limiter à une approche classique de la dynamique du système.

La dynamique moléculaire (DM) est un outil complémentaire aux données expérimentales. Les résultats expérimentaux peuvent être sujets à différentes interprétations. La DM vient alors apporter un regard complémentaire, qui aura pour but de valider une interprétation plutôt qu'une autre. De plus, la DM permet de tester des phénomènes à des conditions de température ou de pression qui sont hors de portée des laboratoires. La DM a alors un caractère prédictif.

La dynamique moléculaire est basée sur le principe fondamental de la dynamique, dont l'équation est la suivante : Soit un atome i de masse m_i soumis à des forces extérieures $F_i^{\vec{ext}}$, son accélération \vec{a}_i est donnée par l'équation 4.36 :

$$m_i \cdot \vec{a}_i = \sum F_i^{\vec{ext}} \quad (4.36)$$

Les forces extérieures $F_i^{\vec{ext}}$ qui s'appliquent sur un atome sont dues aux liaisons et aux autres atomes qui l'entourent. Ces forces dérivent toutes d'un potentiel V_i selon l'équation 4.37 :

$$F_i^{\vec{ext}} = -\vec{grad}(V_i) \quad (4.37)$$

Nous pouvons distinguer deux grandes familles de potentiels : *les potentiels liés* et *les potentiels non liés*, selon que les atomes en interaction sont directement liés (3 liaisons ou moins) ou non entre eux.

Potentiels liés

Liaison covalente

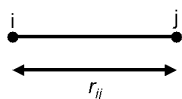


FIG. 4.78 –
Liaison covalente entre deux atomes i et j

Soit un atome i en interaction avec l'atome j par une liaison covalente, nous considérons que la distance est constante entre ces deux atomes et vaut : $|\vec{r}_{ij}| = b_0$.

Potentiel angulaire

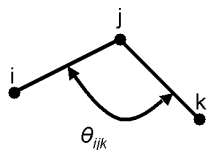


FIG. 4.79 – Angle θ_{ijk} entre trois atomes i , j et k

Trois atomes i , j et k liés par deux liaisons covalentes forment un angle θ_{ijk} ce qui se traduit mathématiquement par un potentiel contraignant les atomes à rester dans une position les uns par rapport aux autres. Ce potentiel peut être décrit par l'équation 4.38.

$$\phi_{angle}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} \cdot k_{\theta} \cdot (\cos(\theta_{ijk}) - \cos(\theta_0))^2 \quad (4.38)$$

Avec :

θ_0 Angle à l'équilibre entre les atomes i , j et k en rad
 k_{θ} Constante de couplage en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
caractéristique des atomes i , j et k

Potentiel de torsion

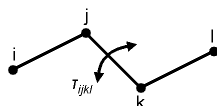


FIG. 4.80 – Angle de torsion τ_{ijkl} entre les atomes i , j , k et l

Soient quatre atomes i , j , k et l reliés linéairement par trois liaisons covalentes. Les liaisons $i - j$ et $k - l$ peuvent tourner l'une par rapport à l'autre d'un angle τ_{ijkl} autour de l'axe créé par la liaison $j - k$. Cette rotation est plus ou moins permise selon l'encombrement stérique des groupements de part et d'autres de la liaison. Il existe un potentiel de torsion, dont la formule est donnée par l'équation 4.39.

$$\phi_{torsion}(\tau_{ijkl}) = \sum_{m=0}^6 C_m \cdot \cos^m(\tau_{ijkl}) \quad (4.39)$$

C_m sont les constantes de couplage caractéristiques des atomes i , j , k et l , données en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour un atome donné, le potentiel lié de cet atome est la somme du potentiel angulaire et du potentiel de torsion. Il faut donc s'intéresser aux trois voisins liés à cet atome. Les atomes plus éloignés sur la chaîne, ou appartenant à une autre molécule, ne sont pas pris en compte dans le calcul du potentiel lié. Ils vont être comptabilisés dans le cas du potentiel non lié.

Potentiers non liés

Potentiel électrostatique

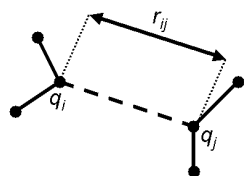


FIG. 4.81 – Interaction électrostatique entre deux atomes i et j de charges partielles q_i et q_j

La charge partielle d'un atome i est sujette à la force électrostatique créée par la charge partielle d'un atome j environnant, situé à la distance r_{ij} . Le potentiel électrostatique est alors défini par l'équation 4.40.

$$\phi_{elec}(r_{ij}) = \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} \quad (4.40)$$

q_i Charge partielle de l'atome i en multiple de la charge élémentaire : $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Potentiel de Van der Waals

Il existe une force d'attraction entre deux atomes i et j , couplée à une force répulsive due à l'encombrement stérique des atomes, ce qui peut s'écrire sous forme d'un terme attractif et d'un terme répulsif. L'interaction est dite de type Van der Waals. Les termes attractifs et répulsifs peuvent prendre plusieurs formes, dont les plus connues sont le potentiel de Lennard-Jones et le potentiel de Buckingham.

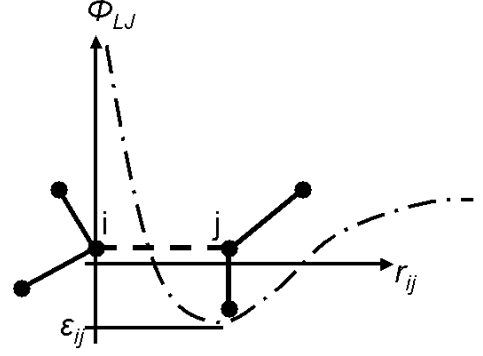


FIG. 4.82 – Interaction de type Van der Waals entre deux atomes i et j

Potentiel de Lennard-Jones :

$$\phi_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (4.41)$$

σ_{ij} Distance à laquelle le potentiel s'annule, caractéristique des atomes i et j en Å
 ϵ_{ij} Valeur minimale du potentiel, caractéristique des atomes i et j en K

Potentiel de Buckingham :

$$\phi_{Buck}(r_{ij}) = A \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{B}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (4.42)$$

A, B, C coefficients caractéristique des atomes i et j A en eV, B en Å, C en eV.Å⁶

Le potentiel non lié est la somme du potentiel électrostatique et du potentiel de Lennard-Jones (ou de Buckingham).

Potentiel total

Soit un atome i donné, le potentiel total ϕ_{tot} appliqué sur cet atome est donnée par l'équation 4.43.

$$\phi_{tot} = \phi_{angle} + \phi_{torsion} + \phi_{electro} + \phi_{vdw} \quad (4.43)$$

Potentiel de Van der Waals : paramètres croisés

Les paramètres des interactions de Van der Waals entre deux atomes i et j de types différents sont calculés par des règles précises à partir des paramètres des atomes indépendants. Les deux plus communes sont les règles de Lorentz-Berthelot (équation 4.44) et les règles de BIOSYM (équation 4.45).

Règle de Lorentz-Berthelot

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \\ \epsilon_{ij} &= \frac{1}{2}(\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}) \end{aligned} \quad (4.44)$$

Règle de BIOSYM

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \sqrt{\sigma_{ii} \cdot \sigma_{jj}} \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \end{aligned} \quad (4.45)$$

Potentiel de torsion : interactions 1-4

Lors de la détermination des paramètres pour l'angle de torsion, nous pouvons choisir de prendre en compte ou pas les interactions "non-liées" (interactions électrostatiques et interactions de Van der Waals) dans le potentiel entre les atomes distants de 3 liaisons. Si ces interactions sont prises en compte, il ne faudra pas les sommer à nouveau dans le potentiel total. Lorsque nous extrayons le potentiel de torsion d'une publication, il faut donc faire attention à voir comment l'auteur a déterminé son potentiel de torsion, avec ou sans les *interactions 1-4* (figure 4.83).

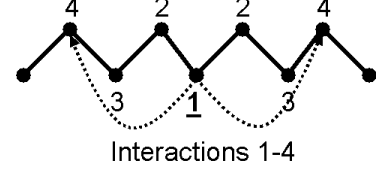


FIG. 4.83 – *Interactions 1-4 sur une chaîne d'atomes*

Potentiel électrostatique, approche d'Ewald

Pour les potentiels non liés, il est nécessaire d'arrêter le calcul à une distance finie. Comme les interactions de Van der Waals décroissent plus rapidement que les interactions électrostatiques, un rayon de coupure assurant la convergence du terme électrostatique est aussi suffisant pour le terme de Van der Waals. En revanche l'emploi d'une troncature sphérique entraîne une singularité des dérivées de l'énergie potentielle à la frontière.

Pour calculer le terme électrostatique, Ewald [164, 165] propose une méthode beaucoup plus rigoureuse. L'idée de base est de décomposer le potentiel en une somme dans l'espace réel et une somme dans l'espace réciproque.

L'équation 4.46 correspond alors au potentiel électrostatique décomposé suivant la méthode d'Ewald.

$$\begin{aligned} \phi_{ewald}(r) = & \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{k=0}^{\infty} A_k |Q(k)|^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{m>j}^N \frac{q_j q_m}{|r_{jm}|} \operatorname{erfc}(\alpha |r_{jm}|) \\ & - \frac{\alpha}{4\pi^{3/2}\epsilon_0} \sum_{j=1}^N q_j^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{m>j}^N \frac{q_j q_m}{|r_{jm}|} \quad \text{Avec :} \\ & A_k = \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} \quad Q(k) = \sum_{j=1}^N q_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \end{aligned} \quad (4.46)$$

- Le premier terme correspond à une somme dans l'espace réciproque sur les vecteurs \vec{k} , α est un paramètre positif caractérisant la largeur de la distribution de charge gaussienne entourant chaque charge ponctuelle du système.
- Le second terme correspond à une somme dans l'espace direct, $\operatorname{erfc}(x)$ est la fonction erreur complémentaire $1-\operatorname{erf}(x)$.
- Les troisième et quatrième contributions sont correctives, car la somme dans l'espace réciproque porte sur toutes les paires atomiques, incluant par conséquent les termes 1-2 (atomes liés par une liaison covalente) et 1-3 (atomes liés par un angle de valence).

Soit N le nombre de particules formant le système, la somme d'Ewald demande environ N^2 opérations. Ce coût peut être réduit à $N^{3/2}$ grâce à une optimisation de la largeur de la distribution gaussienne α , du nombre de vecteurs (valeur maximale : K_{max}) et de la troncature des interactions dans l'espace direct R_c . Il faudra donc calculer ces trois paramètres : α , K_{max} , R_c pour chaque simulation, afin d'optimiser la durée de simulation.

Champs de forces

Chaque potentiel est défini par un jeu de paramètres : b_0 , θ_0 et k_θ pour la liaison covalente et le potentiel angulaire, les coefficients C_m pour le potentiel de torsion, les charges partielles pour le potentiel électrostatique et les grandeurs σ_{ij} , ϵ_{ij} ou A , B , C pour le potentiel de Van der Waals. Or ces paramètres sont fonction des atomes considérés. Ainsi les différents paramètres que requiert chaque potentiel sont définis par des listes de constantes, appelées *champs de force*.

Il existe de très nombreux champs de forces, développés en fonction des molécules à étudier. Citons par exemple les champs de forces génériques : TRIPOS [123], UFF (Universal Force Field) [132] ou Dreiding [28]. TRIPOS et Dreiding sont utilisés dans le cas de molécules organiques et biologiques. UFF peut en principe s'appliquer à toutes les molécules puisque ses paramètres sont exclusivement basés sur l'élément, son hybridation et sa connectivité.

Algorithme de calcul

Algorithme de Leap-Frog

Le calcul de la trajectoire se fait par intégration numérique du principe fondamental de la dynamique. Cette intégration repose sur une méthode de différence finie, utilisant le pas de temps Δt . Généralement, l'algorithme utilisé est l'*algorithme de Leap-Frog*.

$E_{pi}(t) = \sum V_i(t)$	(4.47)	Avec :	
$m_i \cdot \vec{a}_i(t) = -\vec{grad}(E_{pi}(t))$	(4.48)	$V_i(t)$	Potentiel d'interaction
$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t \cdot \vec{a}_i(t)$	(4.49)	$E_{pi}(t)$	Énergie potentielle de l'atome i
$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$	(4.50)	m_i	Masse de l'atome i
		$\vec{a}_i(t)$	Accélération de l'atome i
		$\vec{v}_i(t)$	vitesse de l'atome i
		$\vec{r}_i(t)$	Position de l'atome i

L'énergie potentielle de l'atome i à l'instant t est la somme de tous les potentiels d'interactions qui s'appliquent sur l'atome i à cet instant. En dérivant cette énergie, l'accélération de cet atome s'en déduit. Ainsi il suffit d'avoir la position et la vitesse de chaque atome à un instant t_0 pour en déduire leurs positions et leurs vitesses aux instants ultérieurs.

Choix du pas de temps Δt

Il faut que le pas de temps choisi soit inférieur à la plus petite période caractéristique du mouvement des atomes. Ici, la fréquence maximale est due à la vibration d'élongation de l'eau : 3600 cm^{-1} , soit 10^{14} Hz [35]. Il est donc nécessaire de prendre un pas de temps plus faible : 1 fs (10^{-15} s). Cependant nous utilisons des valeurs constantes pour toutes les liaisons. En particulier la liaison O-H ne pourra pas vibrer dans ce modèle. La vibration de déformation la plus rapide est celle de l'angle H-O-H de la molécule d'eau. La vibration de déformation de H-O-H est située à 1640 cm^{-1} , soit $5 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Un pas de 1 fs est donc toujours acceptable mais il est préférable d'optimiser le pas de temps afin de minimiser le temps de simulation.

Position et vitesse initiale des atomes

Pour déterminer la position initiale des atomes, deux cas se présentent. Si la simulation porte sur un cristal, nous prenons comme structure de départ celle déterminée expérimentalement. La situation en phase amorphe est plus compliquée, nous en discutons lors de l'étude de la phase amorphe du PTFE.

Ensuite les vitesses initiales sont attribuées, en fixant la température de l'expérience et en faisant en sorte que ces vitesses suivent une loi gaussienne centrée sur la température imposée par l'utilisateur. Température et vitesses sont liées par la relation suivante :

$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1} N m_i \cdot \vec{v}_i^2 = \frac{3}{2} k_B T \cdot (3N - N_C)$	(4.51)	Avec :	
		k_B	Constante de Boltzman
		N_C	Nombre de contraintes sur le système
		N	Nombre total d'atomes
		$3N - N_C$	Nombre total de degrés de liberté

Cette équation définit la température. Soit T_0 la température désirée pour la simulation, le contrôle de la température mesurée $T(t)$ est décrit par :

$$\dot{T}(t) = -\frac{1}{\tau_T} \cdot (T(t) - T_0) \quad (4.52) \quad \text{Avec :} \quad \tau_T \quad \text{Temps caractéristique de relaxation}$$

Plus le temps de relaxation est faible, plus la température va être contrainte à tendre rapidement vers T_0 . De la même manière il est possible de contrôler le tenseur de pression $P(t)$ en utilisant la grandeur : $\dot{h}(t)$, qui représente la variation temporelle de la taille et de la forme de la boîte.

$$\dot{h}(t) = -\frac{P(t) - P_0}{\tau_P \mu} \quad (4.53) \quad \begin{array}{ll} \text{Avec :} & \\ \tau_P & \text{Temps caractéristique de relaxation} \\ \mu & \text{Constante prédéfinie} \\ P_0 & \text{Tenseur de pression désiré} \end{array}$$

Pour être le plus proche possible des conditions expérimentales, il est nécessaire d'avoir des temps de relaxation faibles. Cependant si ces derniers sont trop courts alors que les variations de température et pression sont importantes, le système diverge.

Comparaison aux valeurs expérimentales

Les trajectoires déterminées par la dynamique moléculaire sont utilisées pour évaluer les propriétés statiques et dynamiques par des moyennes temporelles, qui coïncident avec les moyennes statistiques pour des systèmes ergodiques.

Soit A une propriété quelconque :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} A_t = \langle A \rangle \quad (4.54) \quad \begin{array}{ll} \text{Avec :} & \\ A_t & \text{Moyenne temporelle} \\ \langle A \rangle & \text{Moyenne d'ensemble statistique} \end{array}$$

Pour pouvoir corréler les propriétés du système microscopique avec celles de la phase macroscopique, il est indispensable de vérifier que les atomes n'interagissent pas avec leur propre image. Dans la pratique, on a recours aux conditions de limites périodiques, qui consistent à répliquer l'ensemble fini de particules réparties dans une boîte selon les trois directions de l'espace.

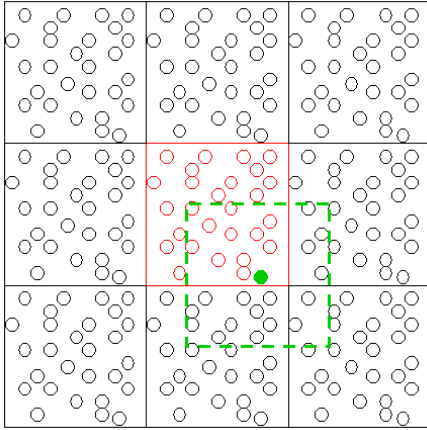


FIG. 4.84 – Approximation de l'image minimale pour la particule (i) (en vert)

Le caractère pseudo infini du système ainsi généré nous contraint à effectuer certaines approximations quant aux traitements des interactions. En particulier l'approximation dite de l'image minimale suppose que chaque particule i de la cellule centrale interagit avec l'image la plus proche de toutes les autres particules j .

Sur la figure 4.84, la boîte rouge représente la boîte de départ qui a été répliquée dans tout l'espace. La boîte en pointillé correspond à la convention de l'image minimale pour la particule (i). Les seules particules prises en compte dans le calcul du potentiel appliqué à (i) sont celles situées à l'intérieur de cette boîte et contenues dans la sphère de troncature pour le calcul des potentiels non liés. Nous notons que la sphère de troncature aura toujours un rayon R_c inférieur à la moitié de la distance du plus petit côté de la boîte. Ce rayon sera identique pour le potentiel de Van der Waals et le potentiel électrostatique.

Tous les paramètres : pas de temps Δt , rayon de coupure de Van der Waals, paramètres d'Ewald (α , K_{max} , R_c), temps caractéristique de relaxation τ , température T_0 et pression P_0 , doivent être fournis au logiciel de simulation.

Bibliographie

- [1] Direction générale de la recherche. Hydrogène et piles à combustible, une vision pour notre avenir. Technical report, Commission Européenne, Bruxelles, 2003.
- [2] P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta. Thermodynamics and proton transport in Nafion I. Membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(3) :E84–E89, 2005.
- [3] B. Dreyfus, G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, M. Escoubes, and M. Thomas. Distribution of the micelles in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiments. *Journal de Physique*, 51(12) :1341–1354, 1990.
- [4] G. Gebel. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 41 :5829, 2000.
- [5] A. Eisenberg. Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach. *Macromolecules*, 3 :147, 1970.
- [6] T.D. Gierke, G.E. Munn, and F.C. Wilson. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies. *Journal of Polymer Science*, 19 :1687, 1981.
- [7] M. Falk. An infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion) membranes. *Canadian Journal of Chemistry*, 58 :1495–1501, 1980.
- [8] M. Pineri, R. Duplessix, and F. Volino. *Perfluorinated ionomer membranes*. American Chemical Society, 1982.
- [9] Y.K. Tovbin and N.F. Vasyutkin. Toward a theory of cation migration in Nafion-type membranes. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 67 :471–474, 1993.
- [10] A.V. and Rebrov. Small angle X-ray scatter study of the aggregation of macromolecules of the perfluorosulphonated ionomer in solution. *Polymer Science USSR*, 32(8) :1515–1521, 1990.
- [11] H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller. Nanostructure of Nafion : a SAXS study. *Electrochimica Acta*, 46 :1559–1563, 2001.
- [12] B. Loppinet, G. Gebel, and C. Williams. Small-angle study of perfluorinated ionomer solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, 101 :1884–1892, 1997.
- [13] P.C. Van der Heidjen, L. Rubatat, and O. Diat. Orientation of drawn Nafion at molecular and mesoscopic scale. *Macromolecules*, 37 :5327–5336, 2004.
- [14] A.L. Rollet, O. Diat, and G. Gebel. A new insight into Nafion structure. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 :3033–3036, 2002.
- [15] L. Rubatat, A.-L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat. Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion. *Macromolecules*, 35 :4050–4055, 2002.
- [16] L. Rubatat. *Nouveau modèle structural des membranes Nafion, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température*. PhD thesis, 2003.
- [17] S.J. Paddison. The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes. *Journal of New Materials for Materials for Electrochemical Systems*, 4 :197–207, 2001.
- [18] S.J. Paddison and Jr.T.A. Zawodinski. Molecular modeling of the pendant chain in Nafion. *Solid State Ionics*, 113-115 :333–340, 1998.
- [19] J.A. Elliott, S. Hanna, A.M.S. Elliott, and G.E. Cooley. The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 :4855–4863, 1999.

-
- [20] A. Vishnyakov and A.V. Neimark. Molecular simulation study of Nafion membrane solvation in water and methanol. *Journal of Physical Chemistry B*, 104 :4471–4478, 2000.
 - [21] A. Vishnyakov and A.V. Neimark. Molecular dynamics simulation of Nafion oligomer solvation in equimolar methanol-water mixture. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 :7830–7834, 2001.
 - [22] A. Vishnyakov and A.V. Neimark. Molecular dynamics simulation of microstructure and molecular mobilities in swollen Nafion membranes. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 :9586–9594, 2001.
 - [23] S.S. Jang, V. Molinero, T. Cagm, and W.A. Goddard III. Nanophase-segregation and transport in Nafion 117 from molecular dynamics simulations : effect of monomeric sequence. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :3149–3157, 2004.
 - [24] R. Jinnouchi and K. Okazaki. Molecular dynamics study of transport phenomena in perfluoro-sulfonate ionomer membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(1) :E66–E73, 2003.
 - [25] S. Yamamoto and S.-A. Hyodo. A computer simulation study of the mesoscopic structure the polyelectrolyte membrane Nafion. *Polymer Journal*, 35(6) :519–526, 2003.
 - [26] S. Urata, J. Irisawa, and A. Takada. Molecular dynamics simulation of swollen membrane of perfluorinated ionomer. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :4269–4278, 2005.
 - [27] E. Spohr. Molecular dynamics simulation of proton transfer in a model Nafion pore. *Molecular Simulation*, 30(2-3) :107–115, 2004.
 - [28] S.L. Mayo, B.D. Olafson, and W.A. Goddard III. DREIDING : A generic force field for molecular simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 94 :8897–8909, 1990.
 - [29] T.A. Zawodinski, M. Neeman, Sillerud L.O., and S. Gottesfeld. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(15) :6040–6044, 1991.
 - [30] D.R. Morris and X. Sun. Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H. *Journal of Applied Polymer Science*, 50 :1445–1452, 1993.
 - [31] K.K. Pushpa, D. Nandan, and Iyer R.M. Thermodynamics of water sorption by perfluorosulphonate (Nafion-117) and polystyrene-divinylbenzene (Dowex 50W) ionexchange resins at 298 ± 1 K. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 84(6) :2047–2056, 1988.
 - [32] D. Rivin, C.E. Kendrick, P.W. Gibson, and Schneider N.S. Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion. *Polymer*, 42 :623–635, 2001.
 - [33] T.A. Zawodinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, and S. Gottesfeld. Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(4) :1041–1047, 1993.
 - [34] P. Futerko and I-M. Hsing. Thermodynamics of water vapor uptake in perfluorosulfonic acid membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(6) :2049–2053, 1999.
 - [35] R.M. Blanchard and R.G. Nuzzo. An infrared study of the effects of hydration on cation-loaded Nafion thin films. *Journal of Polymer Science part B : Polymer physics*, 38 :1512–1520, 2000.
 - [36] J. Ostrowska and A. Narebska. Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane, Part 2. *Colloid and Polymer Science*, 262 :305–310, 1984.
 - [37] M. Laporta, M. Pegoraro, and L. Zanderighi. Perfluorinated membrane (Nafion) :FT-IR study of the state of water with increasing humidity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 :4619–4628, 1999.
 - [38] M. Ludvigsson, J. Lindgren, and J. Tegenfeldt. FTIR study of water in cast Nafion films. *Electrochimica Acta*, 45 :2267–2271, 2000.
 - [39] R. Iwamoto, K. Oguro, M. Sato, and Y. Iseki. Water in perfluorinated sulfonic acid Nafion membranes. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(28) :6973–6979, 2002.
 - [40] C. Korzeniewski, D.E. Snow, and R. Basnayake. Transmission infrared spectroscopy as a probe of Nafion film structure : analysis of spectral regions fundamental to understanding hydration effects. *Applied Spectroscopy*, 60(6) :599–604, 2006.
 - [41] R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, and A. Zecchina. Interaction of H_2O , CH_3OH , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, CH_3CN , and Pyridine with the superacid perfluorosulfonic membrane Nafion : An IR and Raman study. *Journal of Physical Chemistry*, 99 :11937–11951, 1995.
-

-
- [42] V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, and M. Pinéri. Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 190 :227–241, 2001.
 - [43] G.S. Park. *Synthetic membranes : science, engineering and applications*, chapter Transport principles-solution, diffusion and permeation in polymer membranes, pages 57–107. Reidel, Holland, 1986.
 - [44] V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, and M. Pinéri. Kinetics of water vapor sorption in sulfonated polyimide membranes. *Desalination*, 148 :333–339, 2002.
 - [45] K.-D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster. Transport in proton conductors for fuel-cell applications : simulations, elementary reactions and phenomenology. *Chemical Reviews*, 104 :4637–4678, 2004.
 - [46] N. Agmon. The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters*, 244 :456–462, 1995.
 - [47] P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta. Thermodynamics and proton transport in Nafion II. Proton diffusion mechanisms and conductivity. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(3) :E123–E130, 2005.
 - [48] J.C. Perrin. *Etude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l’eau dans les membranes ionomères utilisées en pile à combustible*. PhD thesis, 2006.
 - [49] F. Volino, M. Pineri, A.J. Dianoux, and A. De Geyer. Water mobility in a water-soaked Nafion membrane - a high resolution neutron quasi-elastic study. *Journal of Polymer Science*, 20(3) :481–496, 1982.
 - [50] A.J. Dianoux, M. Pineri, and F. Volino. Neutron incoherent-scattering law for restricted diffusion inside a volume with an anisotropic shape - application to the problem of water absorbed in Nafion membranes. *Molecular Physics*, 46(1) :129–137, 1982.
 - [51] S. Neyertz, D. Brown, A. Douanne, C. Bas, and N.D. Alberola. The molecular dynamics of short oligomers of PMDA-ODA and BCDA-ODA polyimides in the absence and presence of water. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 :4617–4631, 2002.
 - [52] S. Neyertz and D. Brown. Influence of system size in molecular dynamics simulations of gas permeation in glassy polymers. *Macromolecules*, 37 :10109–10122, 2004.
 - [53] D. Seeliger, C. Hartnig, and E. Spohr. Aqueous pore structure and proton dynamics in solvated Nafion membranes. *Electrochimica Acta*, 50 :4234–4240, 2005.
 - [54] S.R. Lowry and K.A. Mauritz. An investigation of ionic hydration effects in perfluorosulfonate ionomers by fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of American Chemical Society*, 102 :4665–4667, 1980.
 - [55] D. Nandan, K.K. Pushpa, P.K. Kartha, P.K. Wahi, and R.M. Iyer. Infrared investigations on perfluorosulphonate (Nafion-117) membranes in the H^+ , Li^+ , Cs^+ and tetramethylammonium $N(CH_3)_4^+$ ionic forms. *Indian Journal of Chemistry*, 33A :395–400, 1994.
 - [56] G. Xie and T. Okada. Fourier transform infrared spectroscopy study of fully hydrated Nafion membranes of various cation forms. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 205 :113–125, 1998.
 - [57] A. Gruger, A. Regis, T. Schmatko, and P. Colomban. Nanostructure of Nafion membranes at different states of hydration. an IR and Raman study. *Vibrational Spectroscopy*, 26 :215–225, 2001.
 - [58] Y. Marechal. Observing the water molecule in macromolecules and aqueous media using infrared spectrometry. *Journal of Molecular Structure*, 648 :27–47, 2003.
 - [59] C. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsly, S. Tulyani, and J.B. Benziger. A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 237 :145–161, 2004.
 - [60] P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, and S. Srinivasan. Nafion 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEFMCs above 100°C. *Electrochimica Acta*, 47 :1023–1033, 2002.
 - [61] M.-K. Song, Y.-T. Kim, J.-S. Hwang, H. Y. Ha, and H.-W. Rhee. Incorporation of zirconium hydrogen phosphate into porous ionomer membranes. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(6) :A127–A130, 2004.
-

-
- [62] Z. Xie, T. Navessin, Z. Shi, R. Chow, and S. Holdcroft. Gas diffusion electrodes containing ZHP/Nafion for PEFMC operation at 120°C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 596 :38–46, 2006.
- [63] A. Clearfield and J.A. Stynes. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 26(1) :117–129, 1964.
- [64] W.G. Grot and G. Rajendran. *United States Patent*, 5 919 583, 1999.
- [65] A. Clearfield and D. Smith. Crystallography and structure of α -zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate. *Inorganic Chemistry*, 8(3) :431, 1969.
- [66] Y. Marechal. *The Hydrogen Bond and The Water Molecule*. Elsevier, 2007.
- [67] B. Stuart. *Biological applications of Infrared Spectroscopy*. Analytical Chemistry by Open Learning, 1997.
- [68] Y. Wang, Y. Kawano, S.R. Aubuchon, and R.A. Palmer. TGA and time-dependent FTIR study of dehydration Nafion-Na membrane. *Macromolecules*, 36 :1138–1146, 2003.
- [69] L.Y. Levy, A. Jenard, and H.D. Hurwitz. Hydration and ion-exchange process in carboxylic membranes. part 1.-Infrared spectroscopic investigation of the acid membranes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans. 1*, 78 :26–36, 1982.
- [70] Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun, and Q. Xin. FT-IR study of the microstructure of Nafion membrane. *Journal of Membrane Science*, 233 :39–44, 2004.
- [71] S.A. Perusich. Fourier transform infrared spectroscopy of perfluorocarboxylate polymers. *Macromolecules*, 33(9) :3431–3440, 2000.
- [72] W.Y. Hsu. Infrared study of helix reversals in Nafion perfluorinated membranes and precursors. *Macromolecules*, 16 :745–749, 1983.
- [73] R. Tannenbaum, M. Rajagopalan, and A. Eisenberg. Fourier transform infrared studies of ionic interactions in perfluorinated acid copolymer blends. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer physics*, 41 :1814–1823, 2003.
- [74] P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy. *The Hydrogen Bond*. North Holland Publishing Company, 1976.
- [75] Y.-S. Park and Y. Yamazaki. Low water uptake content and low water/methanol transport in CP/Nafion hybrid membrane with non-hydrogen bonding. *Journal of Membrane Science*, 261 :58–66, 2005.
- [76] J.M. Headrick, E.G. Diken, R.S. Walters, N.I. Hammer, R.A. Christie, J. Cui, E.M. Myshakin, M.A. Duncan, M.A. Johnson, and K.D. Jordan. Spectral signatures of hydrated proton vibrations in water clusters. *Science*, 308 :1765–1769, 2005.
- [77] K.A. Page, K.M. Cable, and R.B. Moore. Molecular origins of the thermal transitions and dynamical mechanical relaxations in perfluorosulfonate ionomers. *Macromolecules*, 38 :6472–6484, 2005.
- [78] G.C. Pimentel and A.L. McClellan. *The hydrogen bond*. W.H. Freeman and Company, 1960.
- [79] Y. Marechal. Observing the water molecule in macromolecules using infrared spectrometry : structure of the hydrogen bond network and hydration mechanism. *Journal of Molecular Structure*, 700 :217–223, 2004.
- [80] Y. Marechal. Interaction configurations of H₂O molecules in a protein (Stratum Corneum) by infrared spectrometry. *Journal of Molecular Structure*, 416 :133–143, 1997.
- [81] Y. Ngono, Y. Marechal, and N. Mermilliod. Epoxy-amine reticulates observed by infrared spectrometry. I : Hydration process and interaction configurations of embedded H₂O molecules. *Journal of Physical Chemistry B*, 103 :4979–4985, 1999.
- [82] J. Grdadolnik and Y. Marechal. Bovine serum albumin observed by IR spectrometry. I : Methodology, structural investigation, and water uptake. *Biopolymers*, 62 :40–53, 2001.
- [83] J. Grdadolnik and Y. Marechal. Bovine serum albumin observed by IR spectrometry. II : Hydration mechanisms and interaction configurations of embedded H₂O molecules. *Biopolymers*, 62 :54–67, 2001.
-

-
- [84] K. Haxaire, Y. Marechal, M. Milas, and Rinaudo M. Hydration of hyaluronan polysaccharide observed by IR spectrometry. II : Definition and quantitative analysis of elementary hydration spectra and water uptake. *Biospectroscopy*, 72 :149–161, 2003.
 - [85] Y. Marechal, K. Haxaire, and Rinaudo M. Hydration of hyaluronan polysaccharide observed by IR spectrometry. III : Structure and mechanism of hydration. *Biospectroscopy*, 72 :162–173, 2003.
 - [86] D. Jamroz and Y. Marechal. Hydration of sulfonated polyimide membranes. I : Na^+ and $\text{NH}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ homopolymers. *Journal of Molecular Structure*, 693 :35–48, 2004.
 - [87] D. Jamroz and Y. Marechal. Hydration of sulfonated polyimide membranes. II : Water uptake and hydration mechanisms of protonated homopolymer and block copolymers. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :19664–19675, 2005.
 - [88] J.E. Bertie and H.H. Eysel. Infrared intensities of liquids I : Determination of infrared optical and dielectric constants by FT-IR using the CIRCLE ATR cell. *Applied Spectroscopy*, 39 :392–401, 1995.
 - [89] J.E. Bertie and Z. Lan. An accurate modified Kramers-Kronig transformation from reflectance to phase shift on ATR. *Journal of Chemical Physics*, 105 :8502–8514, 1996.
 - [90] P. Aldebert and M. Pineri. *Brevet Français*, 8 605 792, 1986.
 - [91] G. Gebel. *Elaboration et étude structurale de membranes ionomères perfluorées obtenues à partir de solutions*. PhD thesis, 1989.
 - [92] H.-K. Lee, J.-I. Kim, J.-H. Park, and T.-H. Lee. A study on self-humidifying PEMFC using Pt-ZrP-Nafion composite membrane. *Electrochimica Acta*, 50 :761–768, 2004.
 - [93] A. Clearfield, A. Oskarsson, and C. Oskarsson. On the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphate. *Ion Exchange and Membranes*, 1 :91–107, 1972.
 - [94] G. Alberti, M. Casciola, D. Capitani, A. Donnadio, R. Narducci, M. Pica, and M. Sganappa. Novel Nafion-zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity. *Electrochimica Acta*, 52 :8125–8132, 2007.
 - [95] F. Damay and L.C. Klein. Transport properties of Nafion composite membranes for proton exchange membranes fuel cells. *Solid State Ionics*, 162-163 :261–267, 2003.
 - [96] D. Truffier-Boutry, A. De Geyer, L. Guetaz, and G. Gebel. Structural study of Zr-phosphate-Nafion hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell applications. *Macromolecules*, to be submitted, 2007.
 - [97] F. Bauer and M. Willert-Porada. Microstructural characterization of Zr-phosphate-Nafion membranes for direct methanol fuel cell (DMFC) applications. *Journal of Membrane Science*, 233 :141–149, 2004.
 - [98] A. Clearfield. Inorganic ion exchangers with layered structures. *Annual Review of Materials Science*, 14 :205–229, 1984.
 - [99] E. Rodriguez-Castellon, P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres, and A. Jimenez-Lopez. MAS-NMR study of pillared α -tin and α -zirconium phosphates with aluminium oligomers. *Journal of Physical Chemistry*, 99 :1491–1497, 1995.
 - [100] N.J. Clayden. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of γ -zirconium phosphate. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, pages 1877–1881, 1987.
 - [101] M.J. Hudson and A.D. Workman. High-resolution solid state ^{31}P and ^{19}Sn magic-angle spinning nuclear magnetic resonance studies of amorphous and microcrystalline layered metal(IV) hydrogenphosphates. *Journal of Materials Chemistry*, 1 :375–379, 1991.
 - [102] D.M. Poojary and A. Shpeizer, B. Clearfield. X-ray powder structure and rietveld refinement of γ -zirconium phosphate, $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1 :111–113, 1995.
 - [103] S.G. Bogdanov, E.Z. Valiev, Y.A. Dorofeev, A.N. Pirogov, L.M. Sharygin, V.E. Moiseev, and V.M. Galkin. Structure of zirconium phosphate gels produced by the sol-gel method. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9 :4031–4039, 1997.
 - [104] C. Trobajo, S.A. Khainakov, A. Espina, and J.R. Garcia. On the synthesis of α -zirconium phosphate. *Chemical Materials*, 12 :1787–1790, 2000.
-

-
- [105] B. Pan, Q. Zhang, W. Du, W. Zhang, B. Pan, Q. Zhang, Z. Xu, and Q. Zhang. Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate : Behavior and mechanism. *Water Research*, 41 :3103–3111, 2007.
 - [106] W. Liu, Z. Song, T. Ikegawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, and Y. Takita. Two step synthesis and characterization of thermally stable hexagonal zirconium phosphate. *Materials Letters*, 58 :3328–3331, 2004.
 - [107] L. Tchicaya-Bouckary, D.J. Jones, and J. Rozière. Hybrid polyaryletherketone membranes for fuel cell applications. *Fuel Cells*, 2(1) :40–45, 2002.
 - [108] Herzog-Cance M.-H., D.J. Jones, El Mejjad R., J. Rozière, and J. Tomkinson. Study of ion exchange and intercalation of organic bases in layered substrates by vibrational spectroscopy. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 88(15) :2275–2281, 1992.
 - [109] R.C.T. Slade, J.A. Knowles, D.J. Jones, and J. Rozière. The isomorphous acid salts α -Zr(HPO₄)₂.H₂O, α -Ti(HPO₄)₂.H₂O and α -Zr(HAsO₄)₂.H₂O comparative thermochemistry and vibrational spectroscopy. *Solid State Ionics*, 96 :9–19, 1997.
 - [110] A.O. Rajeh and L. Szirtes. Ft-ir studies on intercalates and organic derivatives of crystalline (α and γ -forms) zirconium phosphate and zirconium phosphate-phosphite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241(1) :83–91, 1999.
 - [111] Z.P. Xu, Y. Jin, Diniz da Costa J.C., and Lu G.Q. Zr(HPO₄)₂ based organic/inorganic nanohybrids as new proton conductors. *Solid State Ionics*, 178 :1654–1659, 2008.
 - [112] S. Nose and M.L. Klein. A study of solid and liquid carbon tetrafluoride using the constant pressure molecular dynamics technique. *Journal of Physical Chemistry*, 78 :6928, 1983.
 - [113] C.W. Bunn and E.R. Howells. Structures of molecules and crystals of fluorocarbons. *Nature*, 174 :549–551, 1954.
 - [114] G.D. Smith, R.L. Jaffe, and D.Y. Yoon. Conformational characteristics of PTFE chains based upon ab initio electronic structure calculations on model molecules. *Macromolecules*, 27 :3166–3173, 1994.
 - [115] M. Sprik, U. Röthlisberger, and M.L. Klein. Conformational and orientational order and disorder in solid polytetrafluoroethylene. *Molecular Physics*, 97 :355–373, 1999.
 - [116] S.S. Jang, M. Blanco, W.A. Goddard III, G. Caldwell, and R.B. Ross. The source of helicity in perfluorinated n-alkanes. *Macromolecules*, 36 :5331–5341, 2003.
 - [117] S.T. Cui, J.I. Siepmann, H.D. Cochran, and P.T. Cummings. Intermolecular potential and vapor-liquid phase equilibria of perfluorinated alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, 146 :51–61, 1998.
 - [118] U. Röthlisberger, K. Laasonen, M.L. Klein, and M. Sprik. The torsional poltential of perfluoro-n-alkanes : a density functional study. *Journal of Physical Chemistry*, 104 :3692–3700, 1996.
 - [119] J. Weeks. crystal structure of the low temperature phase II of ptfe. *Polymer*, 22 :1480–1486, 1981.
 - [120] O. Borodin, G.D. Smith, and D. Bedrov. A quantum chemistry force field for perfluoroalkanes and PTFE. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(24) :9912–9922, 2002.
 - [121] E.K. Watkins and W.L. Jorgensen. Perfluoroalkanes : conformational analysis and liquid-sate properties from ab initio and monte-carlo calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, 105 :4118–4125, 2001.
 - [122] D.B. Holt, B.L. Farmer, K.S. Macturk, and R.K. Eby. Fluoropolymer force fields derived from semi empirical molecular orbital calculations. *Polymer*, 37 :1847–1855, 1996.
 - [123] M. Clark, R.D. Cramer III, and N. Van Opdenbosch. Validation of the general purpose TRIPOS 5.2 force field. *Journal of Computational Chemistry*, 10(8) :982–1012, 1989.
 - [124] D.B. Holt and B.L. Farmer. Modeling of helix reversal defects in PTFE I. Force field development and molecular mechanics calculations. *Polymer*, 40 :4667–4672, 1999.
 - [125] D.B. Holt and B.L. Farmer. Modeling of helix reversal defects in PTFE II. Molecular Dynamics simulations. *Polymer*, 40 :4673–4684, 1999.
 - [126] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, and J. Tirado-Rives. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of American Chemical Society*, 118 :11225–11236, 1996.
-

-
- [127] O.G. Bytner and G.D. Smith. Quantum chemistry based force field for simulations of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, 33 :4264–4270, 2000.
 - [128] B.L. Farmer and R.K. Eby. Energy calculations of the crystal structure of the low temperature phase (II) of PTFE. *Polymer*, 22 :1487–1495, 1981.
 - [129] E.S. Clark. The molecular conformations of PTFE : forms II and IV. *Polymer*, 40 :4659–4665, 1999.
 - [130] D. Brown. *gmq the user manual*, 1999.
 - [131] M.J. Frisch, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, V.G. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, and S. Dapprich. *Gaussian 98*. Pittsburgh, 1998.
 - [132] A.K. Rappé, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, and W.M. Skiff. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of American Chemical Society*, 114(25) :10024–10035, 1992.
 - [133] C.A. Sperati. *Physical constants of fluoropolymers*, pages V35–44. Wiley-Interscience, 1999.
 - [134] B.L. Farmer and R.K. Eby. Energy calculations of the crystal structure of the high temperature phase (I and IV) of PTFE. *Polymer*, 26 :1944–1952, 1985.
 - [135] Th. Proffen and R.B. Neder. DISCUS, a program for diffuse scattering and defect structure simulations. *Journal of Applied Crystallography*, 30 :171–175, 1997.
 - [136] Th. Proffen and R.B. Neder. DISCUS, a program for diffuse scattering and defect structure simulations - Update. *Journal of Applied Crystallography*, 32 :838–839, 1999.
 - [137] J.D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd Edition*. Wiley-Interscience, 1980.
 - [138] M. Vacatello, G. Avitabile, P. Corradini, and A. Tuzi. A computer arrangement in a n-paraffinic liquid. *Journal of Chemical Physics*, 73 :548–552, 1980.
 - [139] J.J. De Pablo, M. Laso, and U.W. Suter. Simulation of polyethylene above and below the melting point. *Journal of Chemical Physics*, 96 :2395, 1992.
 - [140] L.R. Dodd and D.N. Theodorou. Atomistic Monte-Carlo simulation and continuum mean field theory of the structure and equation of state properties of alkane and polymer melts. *Advances in Polymer Science*, 116 :249–281, 1994.
 - [141] R. Auhl, R. Everaers, G.S. Grest, and K. Kremer. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. *Journal of Chemical Physics*, 119(24) :12718–12728, 2003.
 - [142] M. Lal. Monte carlo computer simulation of chain molecules. *Molecular Physics*, 17 :57–64, 1969.
 - [143] P.V.K. Pant and D.N. Theodorou. Monte-carlo simulation of polydisperse polymer melts. *Macromolecules*, 28 :7224–7234, 1995.
 - [144] D. Brown, J.H.R. Clarke, M. Okuda, and T. Yamazaki. The preparation of polymer melt samples for computer simulation studies. *Journal of Chemical Physics*, 100 :6011–6018, 1994.
 - [145] S. Neyertz and D. Brown. Preparation of bulk melt chain configurations of polycyclic polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 115(2) :708–717, 2001.
 - [146] T. Yamamoto. Monte-carlo simulation of the crystal structure of the low-temperature phase of PTFE. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 23 :771–786, 1985.
 - [147] S. Neyertz. *Computer simulation of PEO-based polymer electrolytes*. PhD thesis, Uppsala university, 1995.
 - [148] P.J. Flory. *Statistical mechanics of chain molecules*. Hanser Publishers, 1998.
 - [149] M. Rothe. *Physical constants of oligomers*. Wiley-Interscience, 1999.
 - [150] S.T. Cui, H.D. Cochran, and P.T. Cummings. Vapor liquid coexistence of alkane-carbon dioxide and perfluoroalkane-carbon dioxide mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, 103 :4485–4491, 1999.
 - [151] H.W. Starkweather Jr. The density of amorphous polytetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 20, 1982.
 - [152] G. Marchionni, G. Ajroldi, P. Cinquina, E. Tampellini, and G. Pezzin. Physical properties of perfluoropolyethers : Dependence on composition and molecular weight. *Polymer Engineering and Science*, 30(14), 1990.
-

-
- [153] H.-C. Li, C. McCabe, S.T. Cui, P.T. Cummings, and H.D. Cochran. Development of a force field for molecular simulation of the phase equilibria of perfluoromethylpropyl ether. *Molecular Physics*, 100, 2002.
- [154] H.-C. Li, C. McCabe, S.T. Cui, P.T. Cummings, and H.D. Cochran. On the development of a general force field for the molecular simulation of perfluoroethers. *Molecular Physics*, 101(14), 2003.
- [155] D. Kamei, H. Zhou, K. Suzuki, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto. Computational chemistry study on the dynamics of lubricant molecules under shear conditions. *Tribology International*, 36, 2003.
- [156] T.W. Del Pesco. *Perfluoroalkylpolyethers*, pages 145–172. Marcel Dekker Inc., 1993.
- [157] Du Pont de Nemours. *DuPont Krytox performance lubricants product overview*, 2002.
- [158] G.D. Smith, R.L. Jaffe, and D.Y. Yoon. Conformations of perfluoropoly(oxyethylene) from ab initio electronic structure calculations on model molecules. *Macromolecules*, 28, 1995.
- [159] P. Johansson, J. Tegenfeldt, and J. Lindgren. Conformational analysis of a model of the sidechains in perfluorosulfonated membranes. *Electrochimica Acta*, 45, 2000.
- [160] A. Staccione, G. Marchionni, G. Ajroldi, and L. Rebosio. Heat capacities of perfluoropolyethers. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 35, 1997.
- [161] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique I et II*. Hermann, 1973.
- [162] C. Ngô and H. Ngô. *Physique Quantique*. Dunod, 1995.
- [163] J. Hladik, M. Chrysos, and P.E. Hladik. *Mécanique Quantique, Atomes et Molécules*. Dunod, 2002.
- [164] P.P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 64, 1921.
- [165] W. Smith. A replicated data molecular dynamics strategy for the parallel Ewald sum. *Computer Physics Communication*, 67, 1992.